

PHOSPHORUS-CONTAINING FLAME-RETARDANT CURING AGENT, EPOXY RESIN, ADVANCED EPOXY RESIN, AND CURED EPOXY RESIN

Publication number: JP2003105058

Publication date: 2003-04-09

Inventor: O SHUNZAN; SHA SEIETSU; RIN KEIGEN

Applicant: O SHUNZAN

Classification:

- international: **C08G59/10; C08G59/20; C08G59/40; C08G59/50; C08G59/62; C08L63/00; H05K1/03; C08G59/00; C08L63/00; H05K1/03; (IPC1-7): C08G59/40**

- european: **C08G59/40B2A; C08G59/50H; C08G59/62B**

Application number: JP20010386377 20011219

Priority number(s): TW20010123251 20010920

Also published as:



US6797821 (B2)



US2003120021 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2003105058

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a phosphorus-containing flame-retardant curing agent for curing a resin and for imparting flame retardancy to the cured resin.

SOLUTION: This curing agent has a specific phosphorus-containing rigid group represented by the formula (wherein R<1> and R<2> are each H or a 1-18C alkyl, 6-18C aryl, 6-18C substituted aryl, 6-18C arylmethylene, or 6-18C substituted arylmethylene group; and Ar is an optionally substituted phenyl or phenoxy group).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-105058

(P2003-105058A)

(43)公開日 平成15年4月9日(2003.4.9)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 G 59/40

識別記号

F I

C 0 8 G 59/40

キーワード(参考)

4 J 0 3 6

審査請求 有 請求項の数27 O L (全 29 頁)

(21)出願番号 特願2001-386377(P2001-386377)

(22)出願日 平成13年12月19日(2001.12.19)

(31)優先権主張番号 9 0 1 2 3 2 5 1

(32)優先日 平成13年9月20日(2001.9.20)

(33)優先権主張国 台湾 (TW)

(71)出願人 501489199

王 春山

台湾台南市國立成功大學化工系

(72)発明者 王 春山

台湾台南市國立成功大學化工系

(72)発明者 謝 正▲悦▼

台湾台南市國立成功大學化工系

(72)発明者 林 慶▲げん▼

台湾台南市國立成功大學化工系

(74)代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外4名)

Fターム(参考) 4J036 AF06 DD01 DD02 DD04 DD05

DD07 JA07 JA08

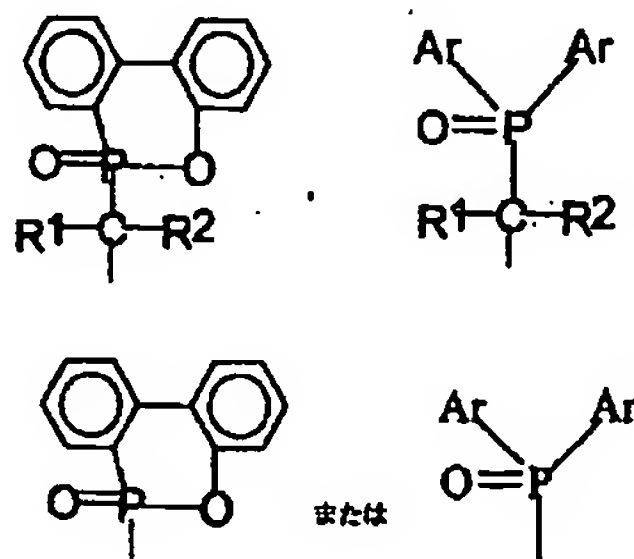
(54)【発明の名称】 リン含有難燃性硬化剤、エポキシ樹脂、先進エポキシ樹脂および硬化エポキシ樹脂

(57)【要約】

【課題】 樹脂の架橋および硬化樹脂への難燃性の付与のためのリン含有難燃性硬化剤を提供する。

【解決手段】 下記式：

【化1】



ただし、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基、炭素原子数6～18のアリール基、炭素原子数6～18の置換アリール基、炭素数6～18のアリールメチレン基、または炭素数6～18の置換アリールメチレン基を表わし；ならびにA

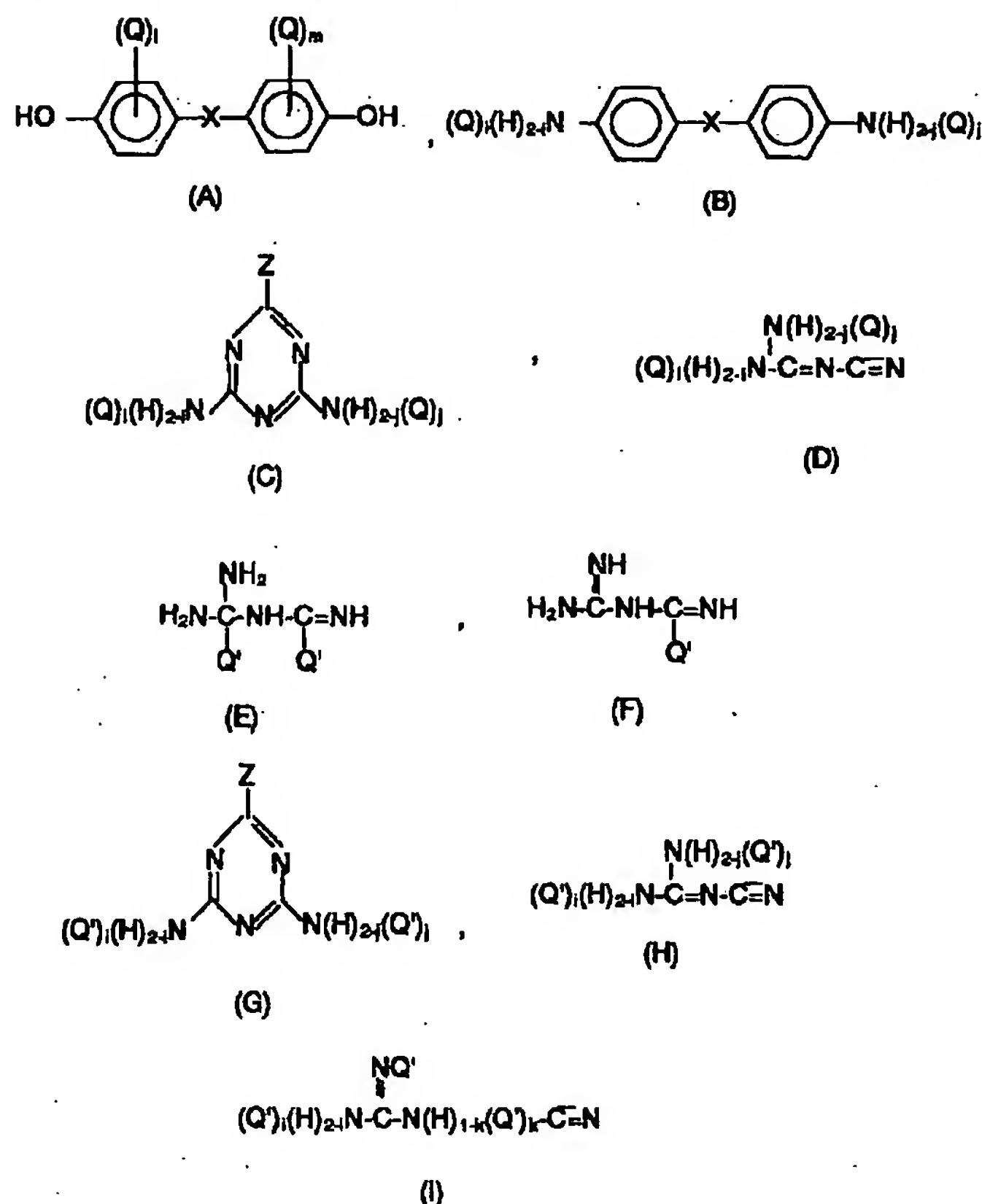
rは、無置換若しくは置換フェニル基またはフェノキシ基を表わす、で示されるような特定のリン含有固定基を有するリン含有難燃性硬化剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(A)～(I)からなる群より選

ばれる式で示される、リン含有難燃性硬化剤：

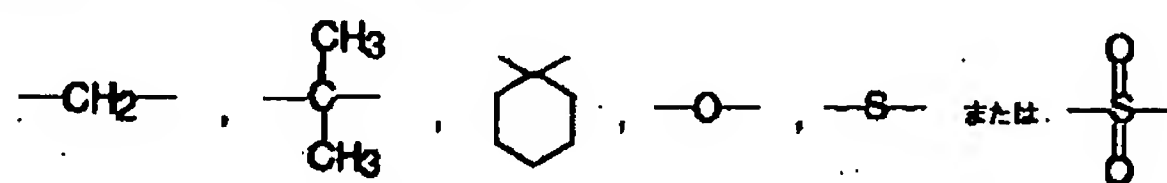
【化1】



ただし、 i 及び m は、それぞれ独立して、0、1、または2であり、かつ $i+m>0$ の関係を満たし； i 及び j は、それぞれ独立して、0、1、または2であり、かつ $0<i+j<4$ の関係を満たし； k は、0または1であり、かつ $i+k<3$ の関係を満たし； Z は、アミノ基

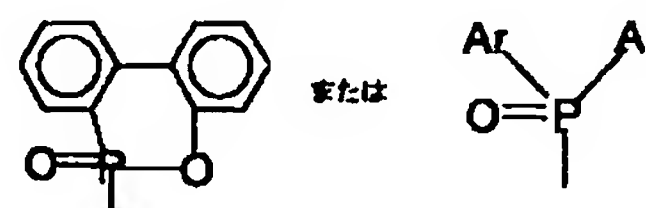
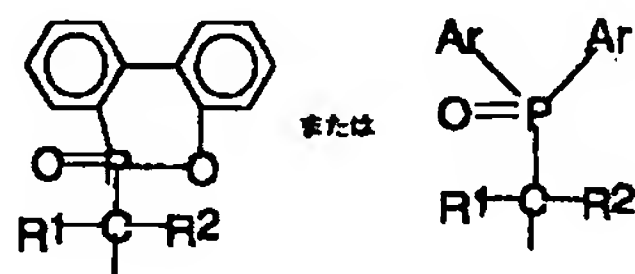
($-\text{NH}_2$)、メチル基($-\text{CH}_3$)またはフェニル基を表わし； X は、結合手を表わすまたは下記式で表わされ；

【化2】



Q は、複数個存在する場合にはそれぞれ独立して、下記式で表わされ；ならびに

【化3】

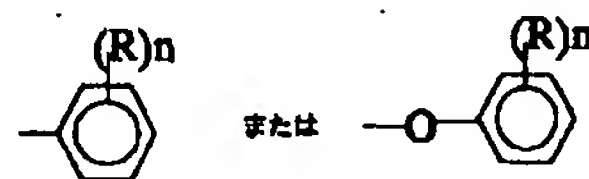


Q' は、複数個存在する場合にはそれぞれ独立して、下記式で表わされる；

【化4】

この際、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基、炭素原子数6～18のアリール基、炭素原子数6～18の置換アリール基、炭素数6～18のアリールメチレン基、または炭素数6～18の置換アリールメチレン基を表わし；および Ar は、下記式で表わされ；

【化5】



この際、 R は、複数個存在する場合にはそれぞれ独立し

て、炭素原子数1～4のアルキル基または炭素原子数6～18のアリール基を表わし；およびnは、0～5の整数である。

【請求項2】 該硬化剤は式(A)で示される、請求項1に記載の硬化剤。

【請求項3】 該硬化剤は式(B)で示される、請求項1に記載の硬化剤。

【請求項4】 該硬化剤は式(C)で示される、請求項1に記載の硬化剤。

【請求項5】 該硬化剤は式(D)で示される、請求項1に記載の硬化剤。

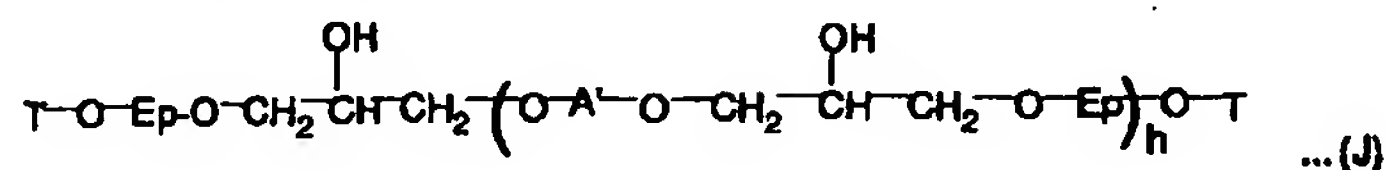
【請求項6】 該硬化剤は式(E)または(F)で示される、請求項1に記載の硬化剤。

【請求項7】 該硬化剤は式(G)で示される、請求項1に記載の硬化剤。

【請求項8】 該硬化剤は式(H)または(I)で示される、請求項1に記載の硬化剤。

【請求項9】 該硬化剤が式(B)、(C)、(D)、(G)または(H)で示される際には、i及びjは、それぞれ独立して、0または1である、請求項1に記載の硬化剤。

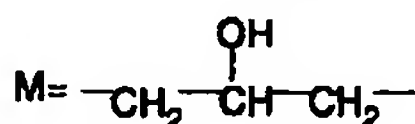
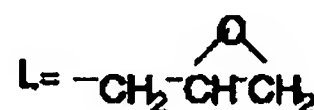
【請求項10】 該硬化剤が式(I)で示される際には、kは0である、請求項8に記載の硬化剤。



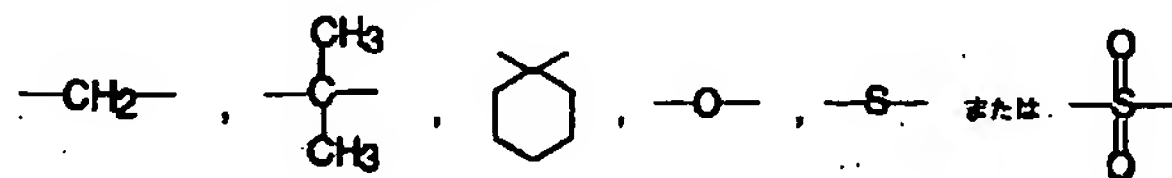
ただし、hは、0超10未満(0<h<10)であり；

Tは、下記式LまたはMで表わされ；

【化9】

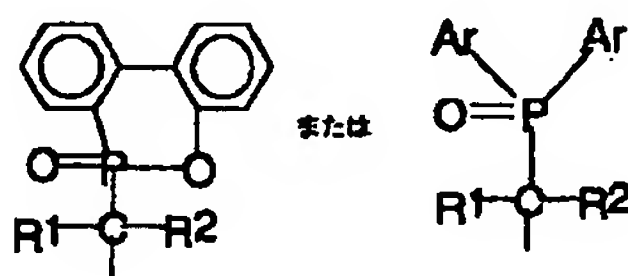


この際、T=Lの場合、式(J)は先進エポキシ樹脂を表わし；T=Mの場合、式(J)は硬化エポキシ樹脂を



Qは、複数個存在する場合にはそれぞれ独立して、下記式で表わされ；ならびに

【化12】



この際、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、

【請求項11】 Zは-NH₂を表わす、請求項4または7に記載の硬化剤。

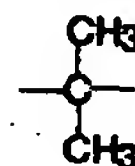
【請求項12】 R¹及びR²は水素原子を表わし、nは0である、請求項2、3、4または5に記載の硬化剤。

【請求項13】 Arはフェノキシ基を表わす、請求項12に記載の硬化剤。

【請求項14】 Arはフェニル基を表わす、請求項6、7または8に記載の硬化剤。

【請求項15】 Xは下記式で表わされる、請求項2に記載の硬化剤。

【化6】



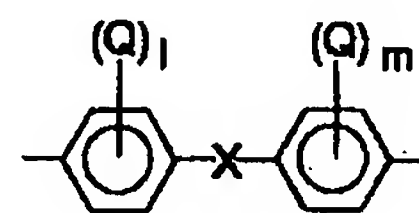
【請求項16】 Xはメチレン基(-CH₂-)を表わすまたは下記式で表わされる、請求項3に記載の硬化剤。

【化7】



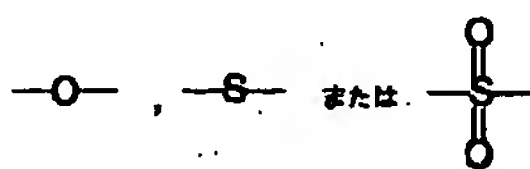
【請求項17】 下記式(J)：

【化8】



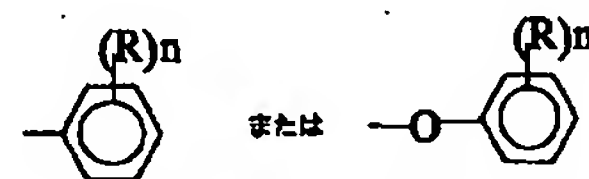
この際、l及びmは、それぞれ独立して、0、1、または2であり、かつl+m>0の関係を満たし；Xは、結合手を表わすまたは下記式で表わされ；

【化11】



炭素原子数1～18のアルキル基、炭素原子数6～18のアリール基、炭素原子数6～18の置換アリール基、炭素数6～18のアリールメチレン基、または炭素数6～18の置換アリールメチレン基を表わし；およびArは、下記式で表わされ；

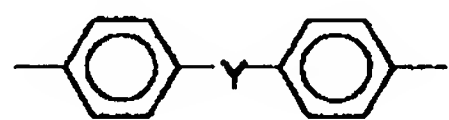
【化13】



この際、Rは、複数個存在する場合にはそれぞれ独立し

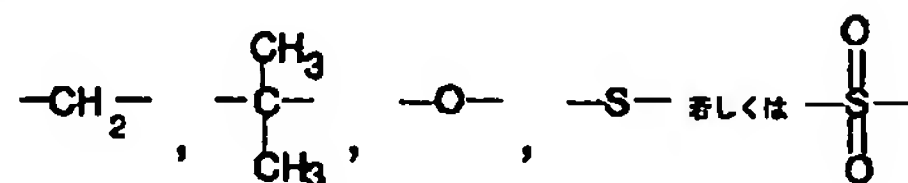
て、炭素原子数1～4のアルキル基または炭素原子数6～18のアリール基を表わし；およびnは、0～5の整数であり；Epは、下記式で表わされるまたはフェノールーアルデヒドノボラックエポキシ樹脂主鎖であり；

【化14】

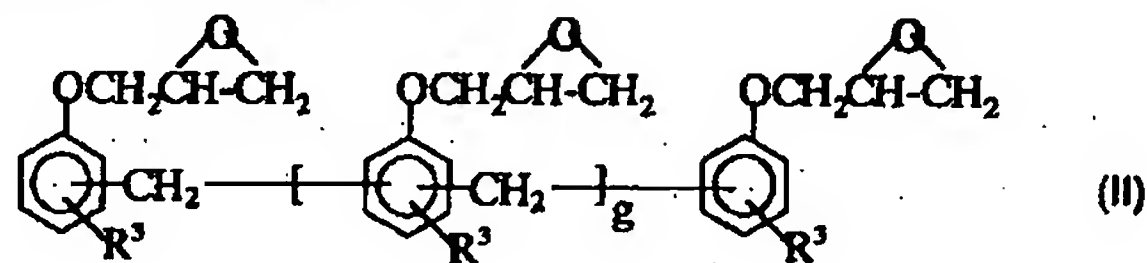


この際、Yは、下記式で表わされる：

【化15】



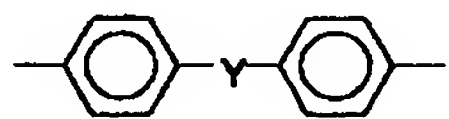
で示されるリン含有難燃性先進エポキシ樹脂および硬化



ただし、R³は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基（-CH₃）を表わし；およびgは、1～6の整数である、で示されるフェノールーアルデヒドノボラックエポキシ樹脂と反応することによって調製されることを特徴とする、リン含有難燃性先進エポキシ樹脂および硬化エポキシ樹脂。

【請求項18】 式（J）において、Epは、下記式：

【化18】

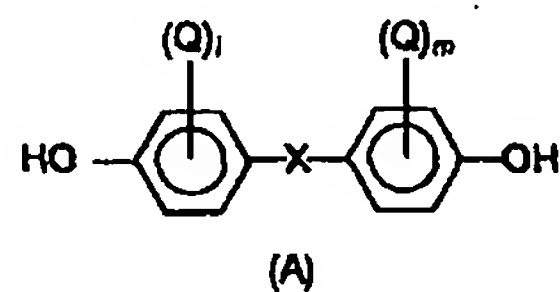


で表わされ、かつYは-C(CH₃)₂-を表わす、請求項17に記載のリン含有難燃性先進エポキシ樹脂および硬化エポキシ樹脂。

【請求項19】 式（J）において、Epはフェノールーアルデヒドノボラックエポキシ樹脂主鎖であり、かつ式（11）で示されるフェノールーアルデヒドノボラッ

エポキシ樹脂であって、Epがフェノールーアルデヒドノボラックエポキシ樹脂主鎖である場合には、該式（J）で示されるリン含有難燃性先進エポキシ樹脂および硬化エポキシ樹脂は、下記式（A）：

【化16】



ただし、Q、X、l及びmは、上記請求項1で定義された通りである、で示されるリン含有難燃性硬化剤を、下記式（11）：

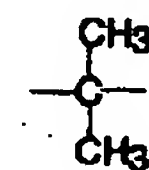
【化17】

クエポキシ樹脂におけるR³はメチル基（-CH₃）を表わす、請求項17に記載のリン含有難燃性先進エポキシ樹脂および硬化エポキシ樹脂。

【請求項20】 R¹及びR²は水素原子を表わし、nは0である、請求項17に記載のリン含有難燃性先進エポキシ樹脂および硬化エポキシ樹脂。

【請求項21】 Xは下記式：

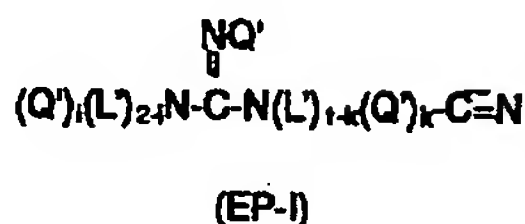
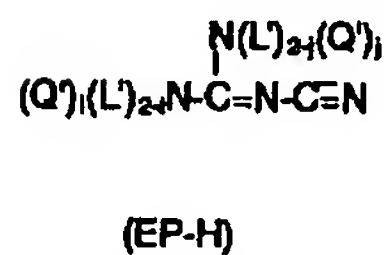
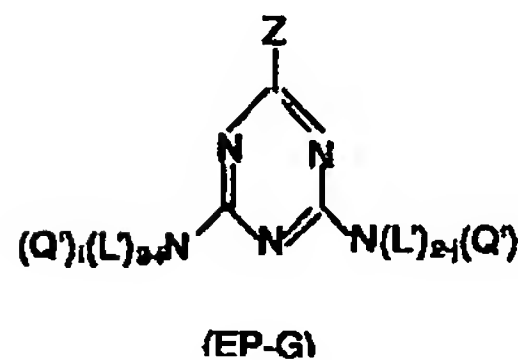
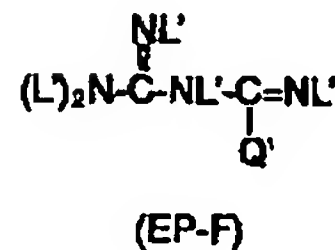
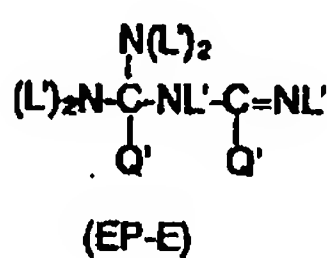
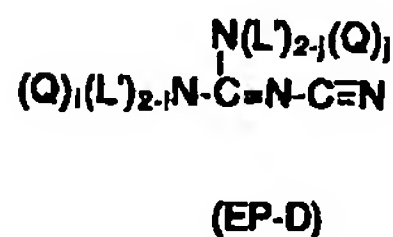
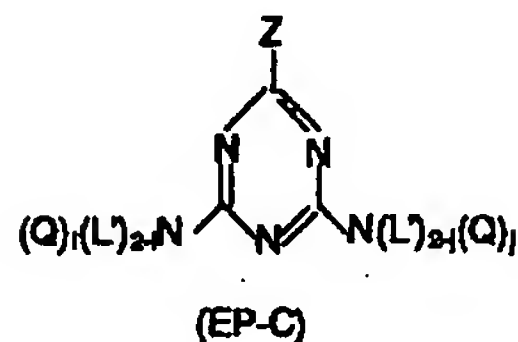
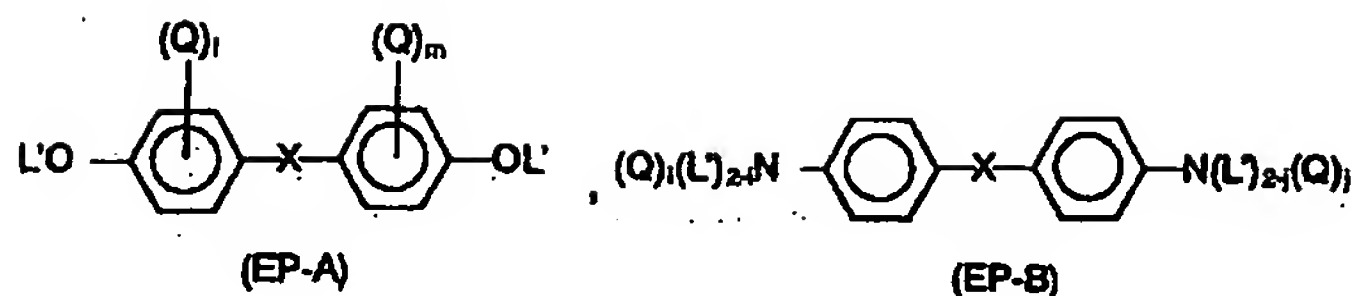
【化19】



で表わされる、請求項17に記載のリン含有難燃性先進エポキシ樹脂および硬化エポキシ樹脂。

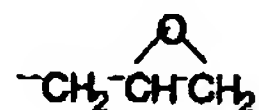
【請求項22】 下記式（EP-A）～（EP-I）からなる群より選ばれる式で示されることを特徴とする、難燃性エポキシ樹脂：

【化20】



ただし、 l 、 m 、 i 、 j 、 k 、 Z 、 X 、 Q 及び Q' は、上記請求項1で定義された通りであり；および L' は、水素原子を表わすまたは下記式 L ：

【化21】



で表わされ、この際、少なくとも2個の L' は該式 L で表わされる。

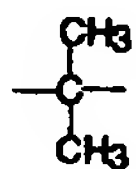
【請求項23】 該難燃性エポキシ樹脂は式(EP-A)で示される、請求項22に記載の難燃性エポキシ樹脂。

【請求項24】 該難燃性エポキシ樹脂は式(EP-B)で示される、請求項22に記載の難燃性エポキシ樹脂。

【請求項25】 R^1 及び R^2 は水素原子を表わし、 n は0である、請求項23または24に記載の難燃性エポキシ樹脂。

【請求項26】 X は下記式：

【化22】



を表わす、請求項23に記載の難燃性エポキシ樹脂。

【請求項27】 X はメチレン基($\text{---CH}_2\text{---}$)または下記式：

【化23】



を表わす、請求項24に記載の難燃性エポキシ樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂の架橋および硬化樹脂への難燃性の付与のための活性水素原子含有リン化合物に関するものであり、特に、活性水素原子およびエポキシド基間での付加反応を介して硬化剤を二つ以上の官能基を有するエポキシ樹脂と反応させることによって調製される硬化難燃性エポキシ樹脂に関するものである。本発明はまた、活性水素原子含有リン化合物及びエピハロヒドリンから製造されるエポキシ樹脂に関するものである。

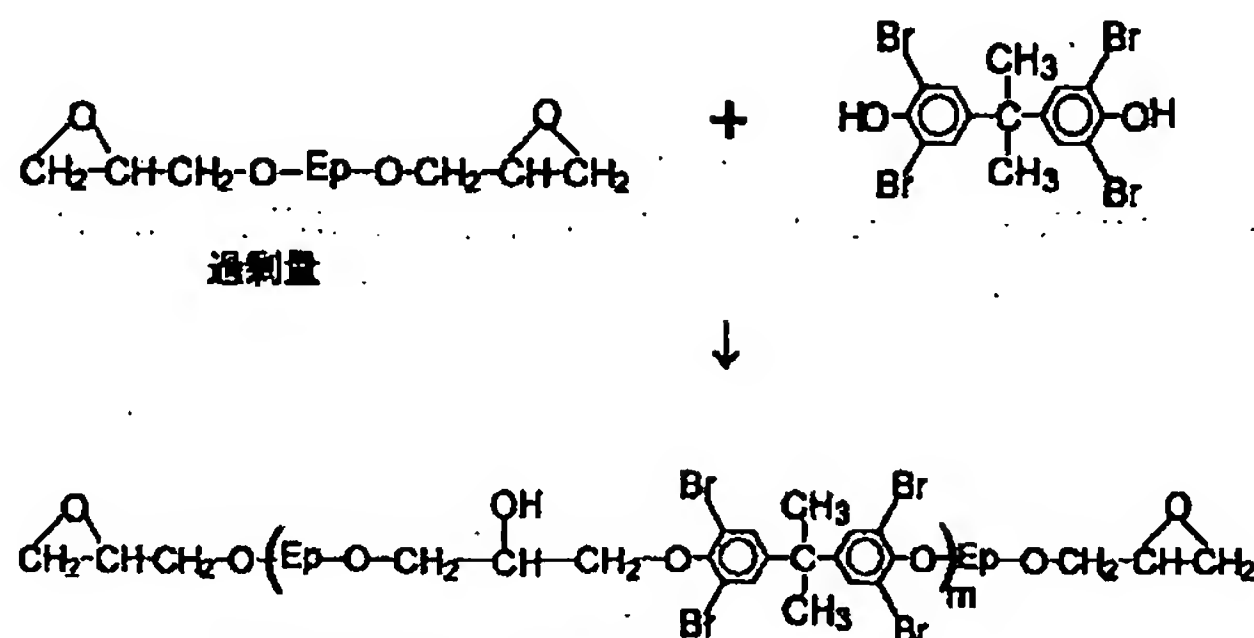
【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂及び先進エポキシ樹脂(advanced epoxy resin)用の具体的な硬化剤としては、フェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂、ジシアンジアミド、メチレンジアニリン、ジアミノジフェニルスルホン、無水フタル酸、及びヘキサヒドロフタル酸無水物などがある。これらの硬化剤を用いて調製された先進エポキシ樹脂及び硬化エポキシ樹脂は、難燃性を持たないため、安全性の必要条件を満たすことができない。

【0003】エポキシ主鎖を修飾してエポキシ樹脂の熱特性を改善するための数々のアプローチがこれまでに報告されている。酸化アンチモンと結合させた芳香族臭素化合物は、エポキシ樹脂用の難燃剤として広く用いられている。テトラブロモビスフェノールAは、エポキシ樹脂用の難燃剤として使用される典型的な芳香族臭素化合物の例である。下記反応式に示されるように、過剰量のエポキシ樹脂はテトラブロモビスフェノールAと反応して、両末端のエポキシド基を持つ先進エポキシ樹脂を生成する。

【0004】

【化24】



難燃性先進エポキシ樹脂

【0005】式中、Epはエポキシ樹脂主鎖中の2価の基であり、mは1～10の整数である。このような先進エポキシ樹脂は、ガラスファイバーを先進エポキシ樹脂に含浸させて、生じた複合材料を加熱して先進エポキシ樹脂を硬化させることによって、難燃性印刷回路板（FR-4）の製造に用いられる。さらに、先進エポキシ樹脂は、超小形電子機器を封入する(encapsulate)のに使用でき、この際、先進エポキシ樹脂は硬化剤と共に高温で硬化されて、難燃性を有する封入材料を形成する。その典型的な例としては、米国特許第3040495号（1961年）；第3058946号（1962年）；第3294742号（1966年）；第3929908号（1975年）；第3956403号（1976年）；第3974235号（1976年）；第3989531号（1976年）；第4058507号（1977年）；第4104257号（1978年）；第4170711号（1979年）；および第4647648号（1987年）が挙げられる。

【0006】テトラブロモビスフェノールA含有先進エポキシ樹脂は難燃性を示すが、この系の化合物が持つ大きな問題としては、燃焼中に例えばダイオキシンやベンゾフラン等の有毒で腐食性の煙霧を発生することがある。

【0007】また、低分子量の難燃剤はエポキシ樹脂の機械特性を減少させる傾向があり、さらにエポキシ樹脂中から移動/気化してエポキシ樹脂の難燃性を減少させる傾向がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、上記問題点に鑑みなされたものであり、樹脂の架橋および硬化樹脂への難燃性の付与のためのリン含有難燃性硬化剤を提供することである。

【0009】本発明の他の目的は、印刷回路板の製造や

半導体封入用途に適した、優れた熱安定性、優れた熱耐性および環境適合性を有する先進エポキシ樹脂および硬化エポキシ樹脂を提供することである。

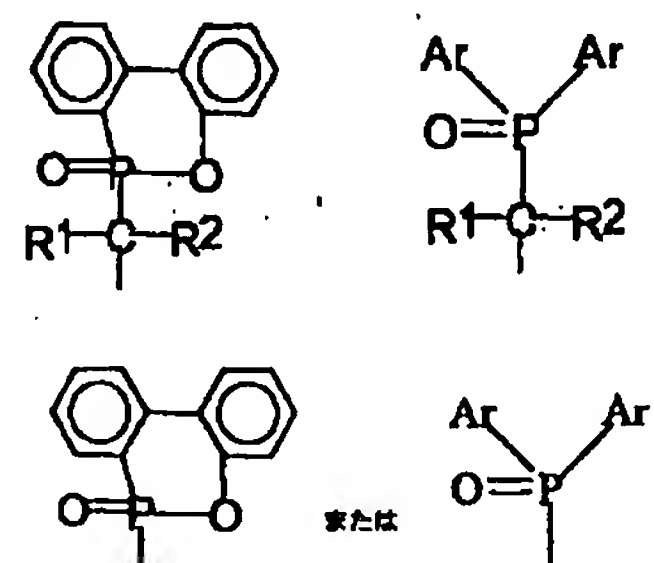
【0010】本発明の別の目的は、印刷回路板の製造や半導体封入用途に適したリン含有難燃性エポキシ樹脂を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記諸目的を達成するために鋭意検討を行なった結果、下記式：

【0012】

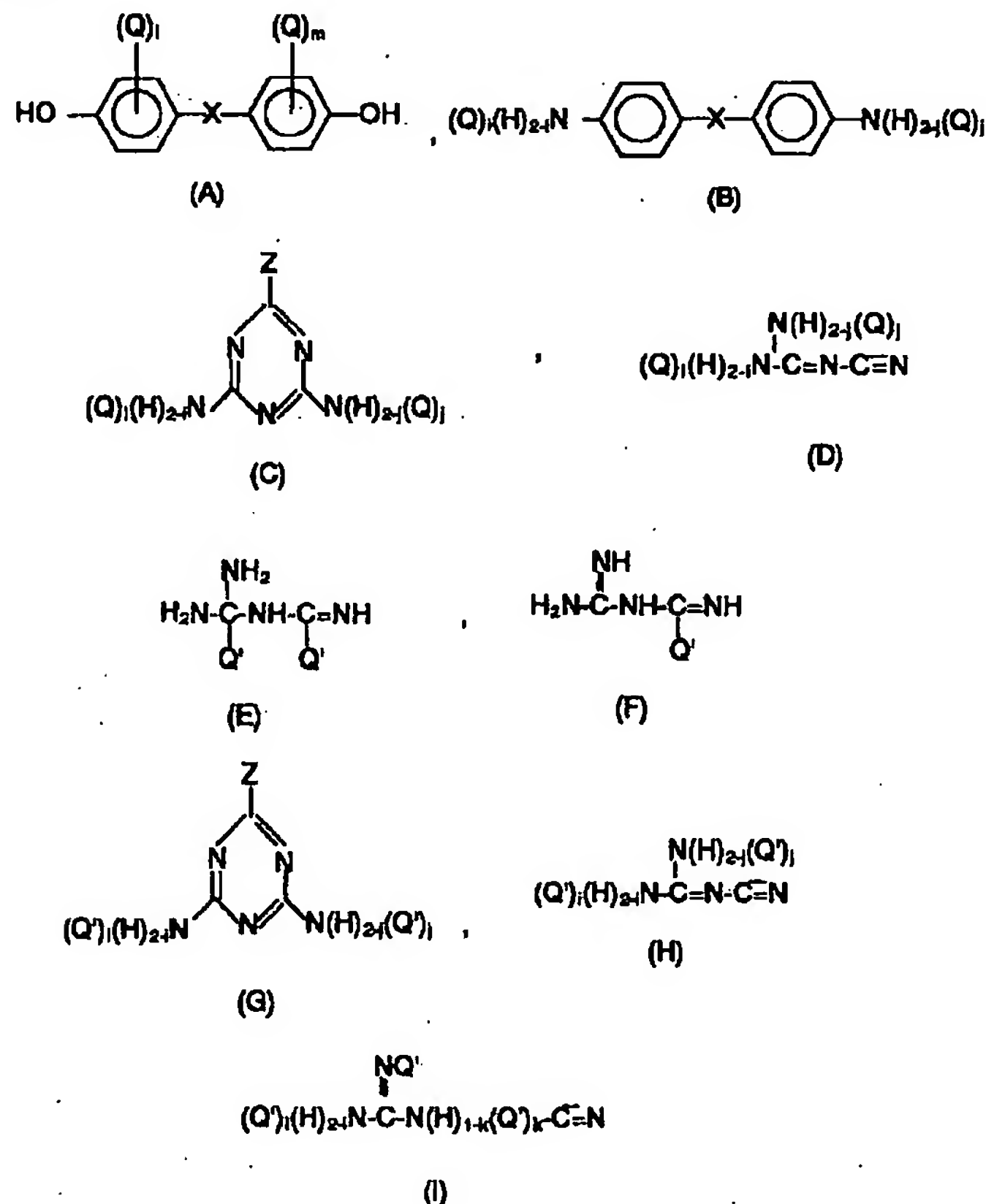
【化25】



【0013】ただし、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基、炭素原子数6～18のアリール基、炭素原子数6～18の置換アリール基、炭素数6～18のアリールメチレン基、または炭素数6～18の置換アリールメチレン基を表わし；ならびにArは、無置換若しくは置換フェニル基またはフェノキシ基を表わす、で示されるような特定のリン含有固定基（phosphorous-containing rigid group）を有する化合物が樹脂の架橋および硬化樹脂への難燃性の付与のための難燃性硬化剤として有用であり、またこのような硬化剤を用いることにより、印刷回路板の製造や半導体封入用途に適した、優れた熱安定性、優れた熱

耐性および環境適合性を有する先進エポキシ樹脂および硬化エポキシ樹脂が製造できることを知得し、これにより本発明を完成するに至った。

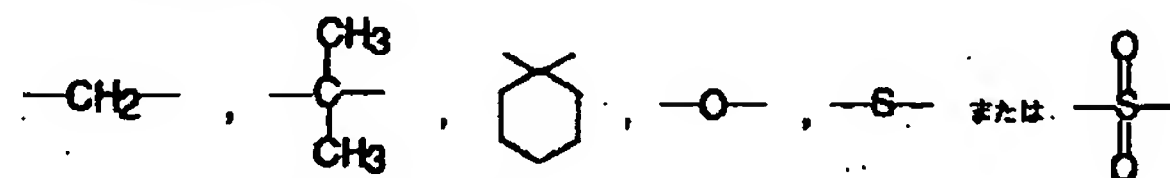
【0014】すなわち、上記諸目的は、下記(1)～(27)によって達成される。



【0017】ただし、 l 及び m は、それぞれ独立して、0、1、または2であり、かつ $l+m>0$ の関係を満たし； i 及び j は、それぞれ独立して、0、1、または2であり、かつ $0<i+j<4$ の関係を満たし； k は、0または1であり、かつ $i+k<3$ の関係を満たし； Z

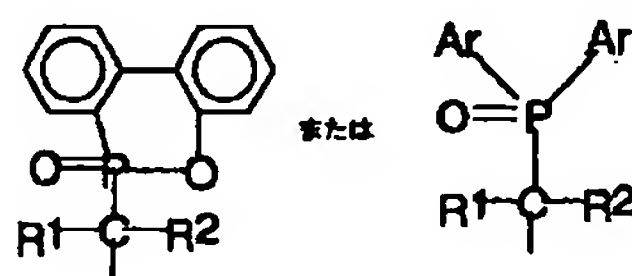
は、アミノ基 ($-\text{NH}_2$)、メチル基 ($-\text{CH}_3$) またはフェニル基を表わし； X は、結合手を表わすまたは下記式で表わされ；

【0018】
【化27】



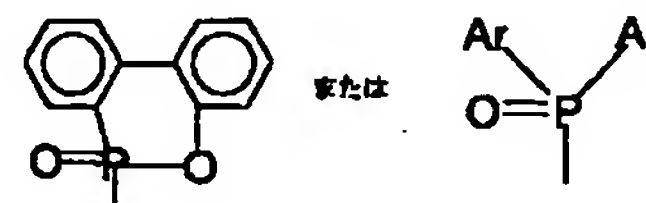
【0019】 Q は、複数個存在する場合にはそれぞれ独立して、下記式で表わされ；ならびに

【0020】
【化28】



【0021】 Q' は、複数個存在する場合にはそれぞれ独立して、下記式で表わされる；

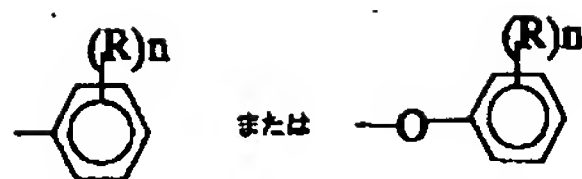
【0022】
【化29】



【0023】この際、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基、炭素原子数6～18のアリール基、炭素原子数6～18の置換アリール基、炭素数6～18のアリールメチレン基、または炭素数6～18の置換アリールメチレン基を表わし；および Ar は、下記式で表わされ；

【0024】

【化30】



【0025】この際、Rは、複数個存在する場合にはそれぞれ独立して、炭素原子数1～4のアルキル基または炭素原子数6～18のアリール基を表わし；およびnは、0～5の整数である。

【0026】(2) 上記硬化剤は式(A)で示される、前記(1)に記載の硬化剤。

【0027】(3) 上記硬化剤は式(B)で示される、前記(1)に記載の硬化剤。

【0028】(4) 上記硬化剤は式(C)で示される、前記(1)に記載の硬化剤。

【0029】(5) 上記硬化剤は式(D)で示される、前記(1)に記載の硬化剤。

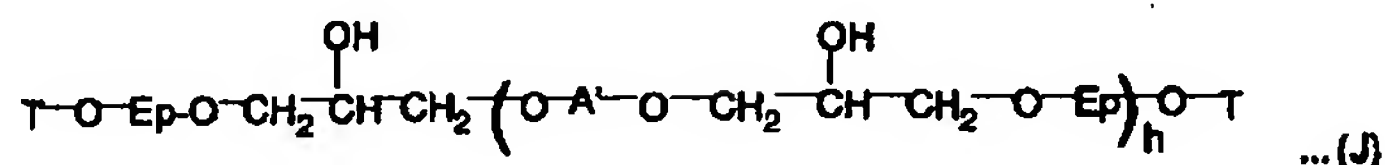
【0030】(6) 上記硬化剤は式(E)または(F)で示される、前記(1)に記載の硬化剤。

【0031】(7) 上記硬化剤は式(G)で示される、前記(1)に記載の硬化剤。

【0032】(8) 上記硬化剤は式(H)または(I)で示される、前記(1)に記載の硬化剤。

【0033】(9) 上記硬化剤が式(B)、(C)、(D)、(G)または(H)で示される際には、i及びjは、それぞれ独立して、0または1である、前記(1)に記載の硬化剤。

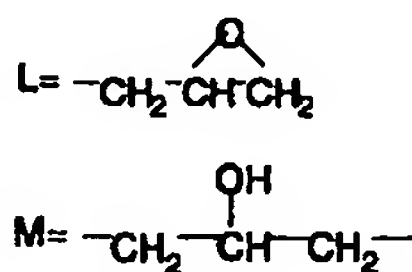
【0034】(10) 上記硬化剤が式(I)で示され



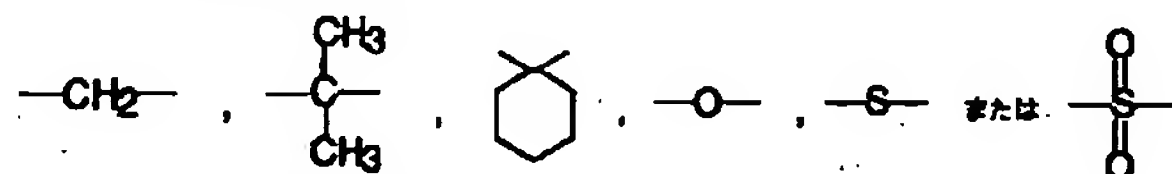
【0045】ただし、hは、0超10未満(0<h<10)であり；Tは、下記式LまたはMで表わされ；

【0046】

【化34】



【0047】この際、T=Lの場合、式(J)は先進エポキシ樹脂を表わし；T=Mの場合、式(J)は硬化エポキシ樹脂を表わす、A'は、下記式で表わされ；



【0051】Qは、複数個存在する場合にはそれぞれ独立して、下記式で表わされ；ならびに

【0052】

る際には、kは0である、前記(8)に記載の硬化剤。

【0035】(11) Zは-NH₂を表わす、前記(4)または(7)に記載の硬化剤。

【0036】(12) R¹及びR²は水素原子を表わし、nは0である、前記(2)、(3)、(4)または(5)に記載の硬化剤。

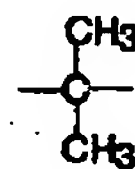
【0037】(13) Arはフェノキシ基を表わす、前記(12)に記載の硬化剤。

【0038】(14) Arはフェニル基を表わす、前記(6)、(7)または(8)に記載の硬化剤。

【0039】(15) Xは下記式で表わされる、前記(2)に記載の硬化剤。

【0040】

【化31】



【0041】(16) Xはメチレン基(-CH₂-)を表わすまたは下記式で表わされる、前記(3)に記載の硬化剤。

【0042】

【化32】



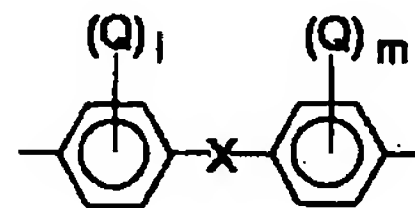
【0043】(17) 下記式(J)：

【0044】

【化33】

【0048】

【化35】

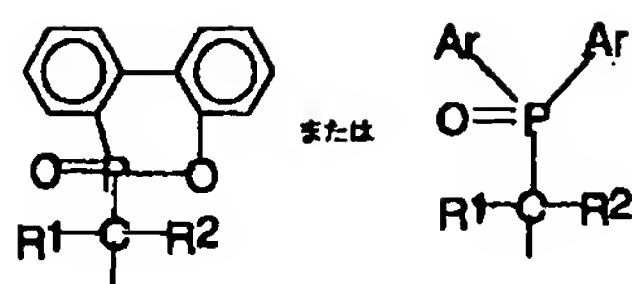


【0049】この際、l及びmは、それぞれ独立して、0、1、または2であり、かつl+m>0の関係を満たし；Xは、結合手を表わすまたは下記式で表わされ；

【0050】

【化36】

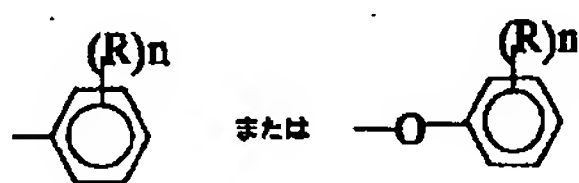
【化37】



【0053】この際、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基、炭素原子数6～18のアリール基、炭素原子数6～18の置換アリール基、炭素数6～18のアリールメチレン基、または炭素数6～18の置換アリールメチレン基を表わし；およびArは、下記式で表わされ；

【0054】

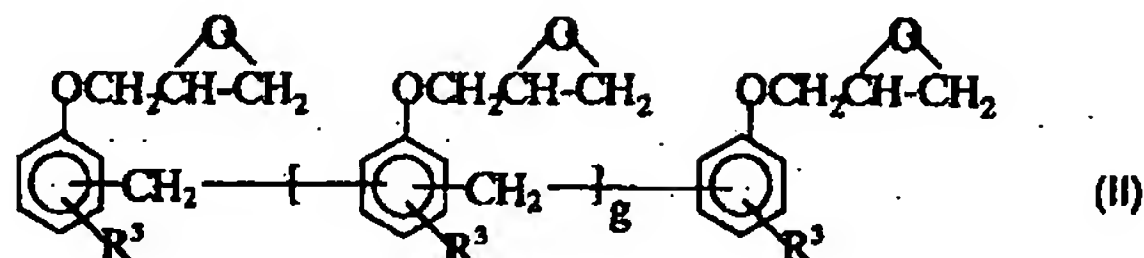
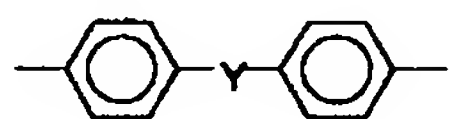
【化38】



【0055】この際、Rは、複数個存在する場合にはそれぞれ独立して、炭素原子数1～4のアルキル基または炭素原子数6～18のアリール基を表わし；およびnは、0～5の整数であり；Epは、下記式で表わされるまたはフェノールーアルデヒドノボラックエポキシ樹脂主鎖であり；

【0056】

【化39】

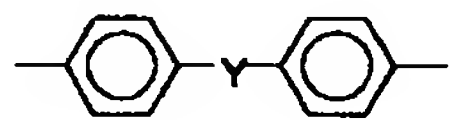


【0063】ただし、 R^3 は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基（ $-\text{CH}_3$ ）を表わし；およびgは、1～6の整数である、で示されるフェノールーアルデヒドノボラックエポキシ樹脂と反応することによって調製されることを特徴とする、リン含有難燃性先進エポキシ樹脂および硬化エポキシ樹脂。

【0064】(18) 式(J)において、Epは、下記式：

【0065】

【化43】



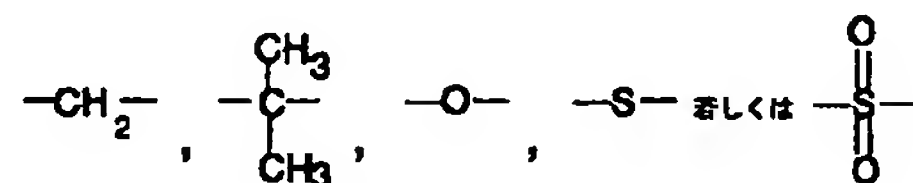
【0066】で表わされ、かつYは $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ を表わす、前記(17)に記載のリン含有難燃性先進エポキシ樹脂および硬化エポキシ樹脂。

【0067】(19) 式(J)において、Epはフェ

【0057】この際、Yは、下記式で表わされる：

【0058】

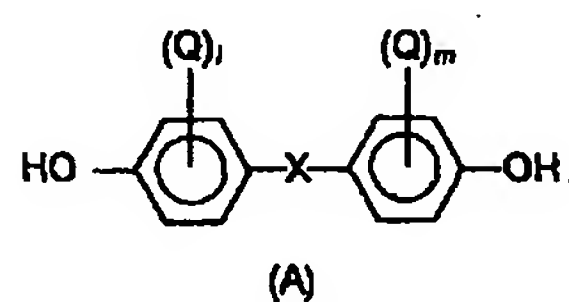
【化40】



【0059】で示されるリン含有難燃性先進エポキシ樹脂および硬化エポキシ樹脂であって、Epがフェノールーアルデヒドノボラックエポキシ樹脂主鎖である場合には、該式(J)で示されるリン含有難燃性先進エポキシ樹脂および硬化エポキシ樹脂は、下記式(A)：

【0060】

【化41】



【0061】ただし、Q、X、l及びmは、前記(1)で定義された通りである、で示されるリン含有難燃性硬化剤を、下記式(II)：

【0062】

【化42】

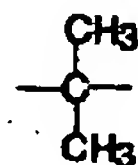
ノールーアルデヒドノボラックエポキシ樹脂主鎖であり、かつ式(II)で示されるフェノールーアルデヒドノボラックエポキシ樹脂における R^3 はメチル基（ $-\text{CH}_3$ ）を表わす、前記(17)に記載のリン含有難燃性先進エポキシ樹脂および硬化エポキシ樹脂。

【0068】(20) R^1 及び R^2 は水素原子を表わし、nは0である、前記(17)に記載のリン含有難燃性先進エポキシ樹脂および硬化エポキシ樹脂。

【0069】(21) Xは下記式：

【0070】

【化44】



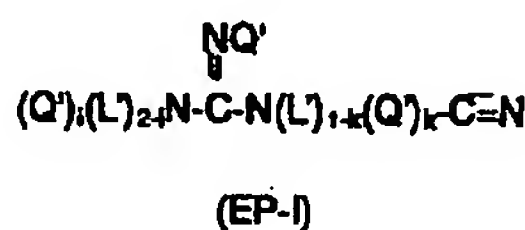
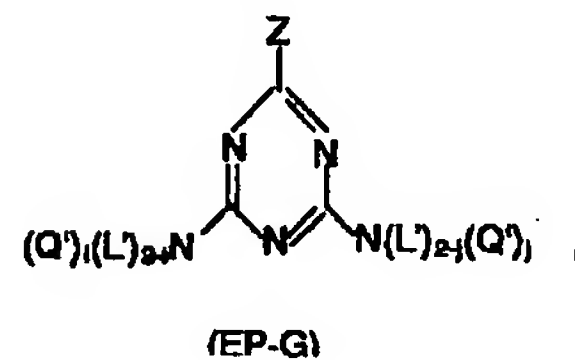
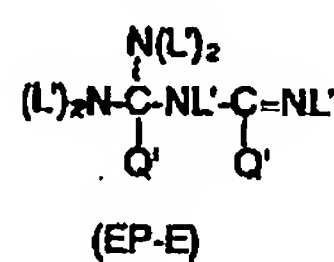
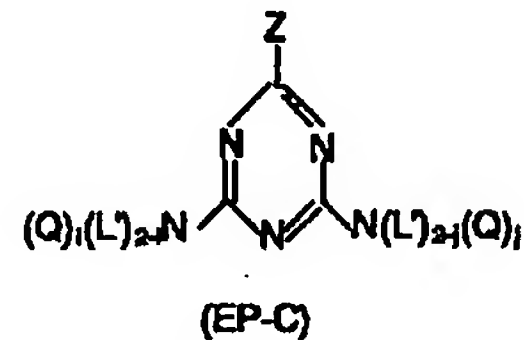
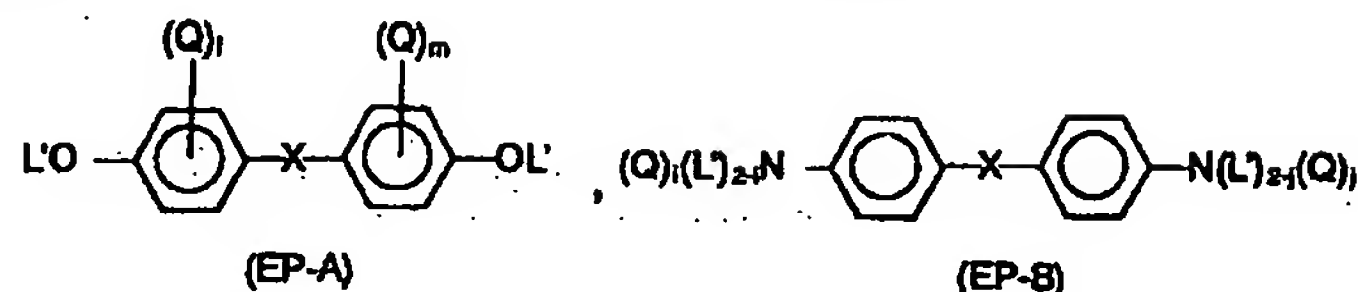
【0071】で表わされる、前記(17)に記載のリン含有難燃性先進エポキシ樹脂および硬化エポキシ樹脂。

【0072】(22) 下記式(EP-A)～(EP-

1) からなる群より選ばれる式で示されることを特徴とする、難燃性エポキシ樹脂:

【0073】

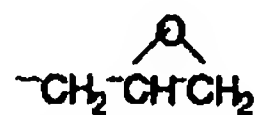
【化45】



【0074】ただし、 l 、 m 、 i 、 j 、 k 、 Z 、 X 、 Q 及び Q' は、前記(1)で定義された通りであり; および L' は、水素原子を表わすまたは下記式 L :

【0075】

【化46】



【0076】で表わされ、この際、少なくとも2個の L' は該式 L で表わされる。

【0077】(23) 上記難燃性エポキシ樹脂は式 (EP-A) で示される、前記(22)に記載の難燃性エポキシ樹脂。

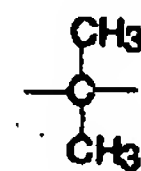
【0078】(24) 上記難燃性エポキシ樹脂は式 (EP-B) で示される、前記(22)に記載の難燃性エポキシ樹脂。

【0079】(25) R^1 及び R^2 は水素原子を表わし、 n は0である、前記(23)または(24)に記載の難燃性エポキシ樹脂。

【0080】(26) X は下記式:

【0081】

【化47】



【0082】を表わす、前記(23)に記載の難燃性エポキシ樹脂。

【0083】(27) X はメチレン基 ($-\text{CH}_2-$)

または下記式:

【0084】

【化48】



【0085】を表わす、前記(24)に記載の難燃性エポキシ樹脂。

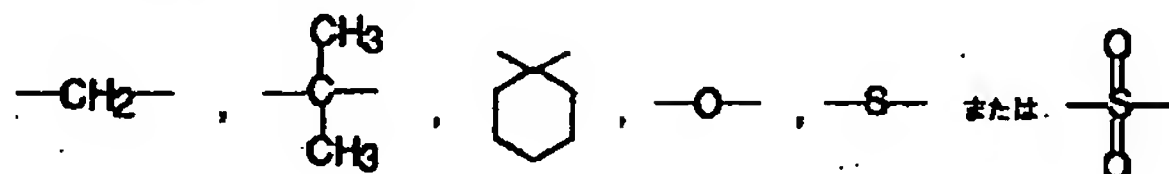
【0086】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0087】本発明の第一は、上記式(A)~(I)からなる群より選ばれる式で示される、リン含有難燃性硬化剤に関するものである。

【0088】上記式(A)~(I)において、 l 及び m は、それぞれ、相当する各ベンゼン環に結合する置換基 Q の結合数を表わし、0、1、または2であり、かつ $l+m>0$ の関係を満たす。この際、 l 及び m は、同一で

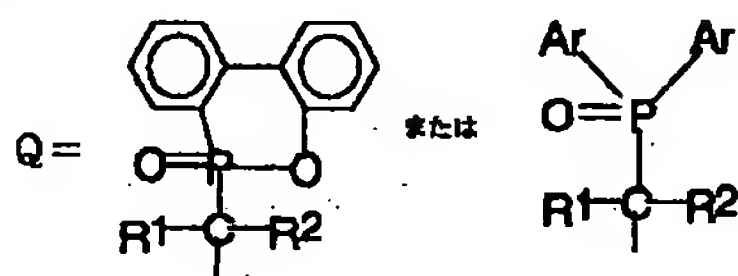
あってもあるいは異なる数であってもよい。また、 i 及び j は、それぞれ、相当する各窒素原子に結合する置換基 Q の結合数を表わし、換言すると、 $(2-i)$ 及び $(2-j)$ は、それぞれ、相当する各窒素原子に結合する水素原子の結合数を表わす。 i 及び j は、0、1、または2、好ましくは0または1であり、かつ $0 < i + j < 4$ の関係を満たす。この際、 i 及び j は、同一であってもあるいは異なる数であってもよい。さらに、 k は、相当する各窒素原子に結合する置換基 Q' の結合数を表わし、換言すると、 $(2-k)$ は、それぞれ、相当する



【0091】さらに、上記式 (A) ~ (I) において、 Q は、下記式で表わされるいずれかの基である。この際、 Q が、複数個存在する場合 (即ち、1、 m 、 i または j が2である場合) には、同一のベンゼン環または窒素原子に結合する置換基 Q は、同一であってもあるいは異なるものであってもよく、また、 Q が硬化剤中に複数個存在する場合には、各置換基 Q は、同一であってもあるいは異なるものであってもよい。

【0092】

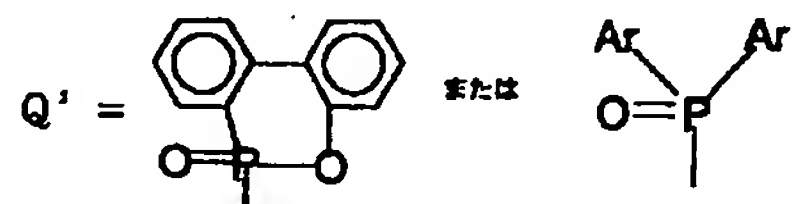
【化50】



【0093】上記式 (A) ~ (I) において、 Q' は、下記式で表わされるいずれかの基である。この際、 Q が、複数個存在する場合 (即ち、1、 m 、 i または j が2である場合) には、同一のベンゼン環または窒素原子に結合する置換基 Q は、同一であってもあるいは異なるものであってもよく、また、 Q' が硬化剤中に複数個存在する場合には、各置換基 Q' は、同一であってもあるいは異なるものであってもよい。

【0094】

【化51】



【0095】上記 Q を表わす式において、 R^1 及び R^2 は、水素原子、炭素原子数1~18のアルキル基、炭素原子数6~18のアリール基、炭素原子数6~18の置換アリール基、炭素数6~18のアリールメチレン基、または炭素数6~18の置換アリールメチレン基を表わす。この際、 R^1 及び R^2 は、同一であってもあるいは異なるものであってもよい。

各窒素原子に結合する水素原子の結合数を表わす。 k は、0または1、好ましくは0であり、かつ $i + k < 3$ の関係を満たす。

【0089】また、上記式 (A) ~ (I) において、 Z は、アミノ基 ($-NH_2$)、メチル基 ($-CH_3$) またはフェニル基、好ましくはアミノ基 ($-NH_2$) を表わす。また、 X は、結合手を表わすまたは下記式で表わされる2価の基である。

【0090】

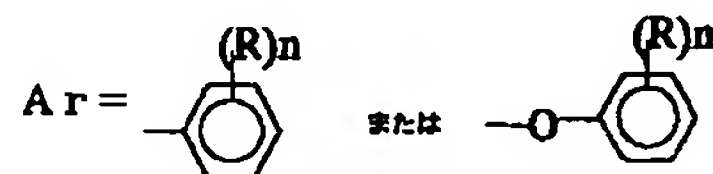
【化49】

は異なるものであってもよい。 R^1 及び R^2 としては、例えば、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*sec*-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、イソヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、オクチル、イソオクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、イソウンデシル、ドデシル、イソドデシル、トリデシル、イソトリデシル、テトラデシル、イソテトラデシル、ペンタデシル、イソペンタデシル、ヘキサデシル、イソヘキサデシル、ヘプタデシル、イソヘプタデシル、オクタデシル等のアルキル基；置換または非置換のフェニル、トリル、ビフェニル、ナフチル等の置換または非置換のアリール基；フェニルメチレン、トリルメチレン、ビフェニルメチレン、ナフチルメチレン等の置換または非置換のアリールメチレン基などが挙げられる。また、この際、置換アリール基および置換アリールメチレン基としては、例えば、ハロゲン化置換アリール基および置換アリールメチレン基がある。これらのうち、好ましくは、 R^1 及び R^2 は、水素原子、メチル、エチル、イソプロピル、ハロゲン化フェニル、ハロゲン化ナフチル、ハロゲン化フェニルメチレンであり、特に好ましくは水素原子である。

【0096】また、上記 Q を表わす式において、 Ar は、下記式で表わされる基である。

【0097】

【化52】



【0098】上記 Ar を表わす式において、 R は、炭素原子数1~4のアルキル基または炭素原子数6~18のアリール基を表わす。この際、 R が、複数個存在する場合 (即ち、 n が2~5である場合) には、同一のベンゼン環に結合する置換基 R は、同一であってもあるいは異なるものであってもよく、また、 R が硬化剤中に複数個存在する場合には、各置換基 R は、同一であってもあるいは異なるものであってもよい。 R としては、例えば、

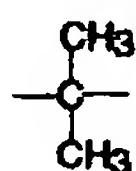
メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基；フェニル、トリル、ビフェニル、ナフチル等のアリール基が挙げられる。また、上記Arを表わす式において、nは、0～5の整数であり、好ましくは0である。

【0099】これらのリン含有化合物のうち、式(A)の構造を有する硬化剤が好ましい。また、式(B)の構造を有する硬化剤が好ましい。式(C)の構造を有する硬化剤が好ましい。式(D)の構造を有する硬化剤が好ましい。式(E)または(F)の構造を有する硬化剤が好ましい。式(G)の構造を有する硬化剤が好ましい。式(H)または(I)の構造を有する硬化剤が好ましい。

【0100】これらのリン含有難燃性硬化剤のうち、特に式(A)で示されるリン含有化合物の場合には、Xは、下記式で表わされる2価の基であることが好ましい。

【0101】

【化53】



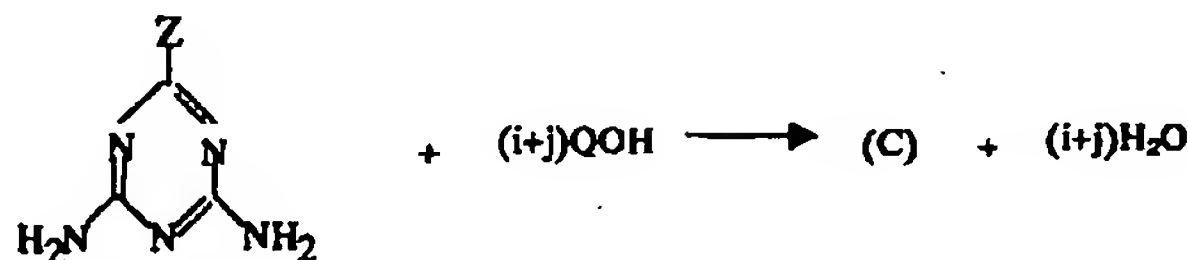
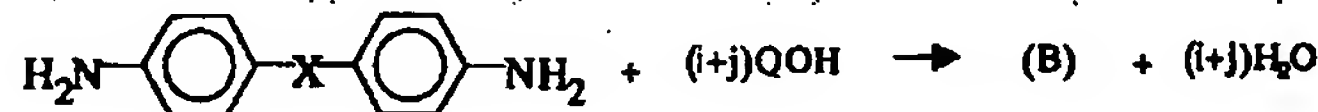
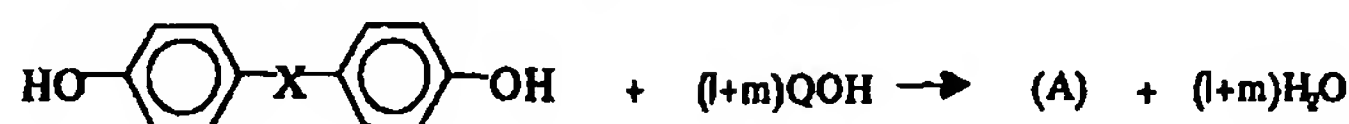
【0102】また、特に式(B)で示されるリン含有化合物の場合には、Xは、メチレン基(—CH₂—)または下記式で表わされる2価の基を表わすことが好ましい。

【0103】

【化54】



【0104】特に式(B)、(C)、(D)、(G)または(H)で示されるリン含有化合物の場合には、i及



【0110】また、式(E)及び(F)で示される、即ち、ジシアンジアミド付加生成物タイプの、リン含有化合物は、下記反応式を利用して、調製される。

びjは、それぞれ独立して、0または1であることが好ましい。また、式(I)で示されるリン含有化合物の場合には、kは0であることが好ましく、式(C)または(G)で示されるリン含有化合物の場合には、Zはアミノ基(—NH₂)を表わすことが好ましく、さらに、式(A)、(B)、(C)または(D)で示されるリン含有化合物の場合には、R¹及びR²は水素原子を表わし、nは0であることが好ましい。

【0105】さらに、本発明においては、式(A)～(D)のいずれかの式で示されるリン含有化合物の場合には、Arはフェノキシ基を表わすことが好ましく、式(E)～(I)のいずれかの式で示されるリン含有化合物の場合には、Arはフェニル基を表わすことが好ましい。

【0106】本発明において、上記式(A)～(I)で示されるリン含有難燃性硬化剤は、一超の活性水素原子が含まれる際に、エポキシ樹脂の難燃性硬化剤として使用でき；また、活性水素原子が1個のみ含まれる場合には、エポキシ樹脂の難燃剤として使用できる。

【0107】本発明の式(A)～(I)で示されるリン含有難燃性硬化剤の調製方法は、特に制限されず、公知の方法を単独であるいは組み合わせてなされる。以下、本発明の式(A)～(I)で示されるリン含有難燃性硬化剤の調製方法の好ましい実施態様を説明する。

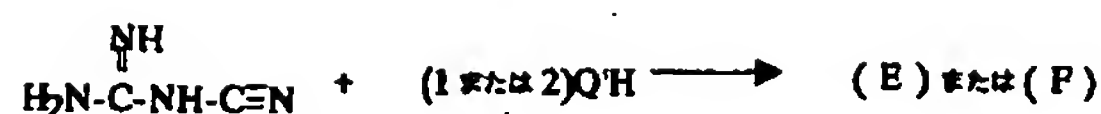
【0108】式(A)～(D)で示される、即ち、置換ビスフェノールA(BPA)、ジアミノジフェニルメタン(DDM)、ジアミノジフェニルスルホン(DD S)、メラミン(MA)、及びジシアンジアミド(DICY)タイプの、リン含有化合物は、下記反応式を利用して、調製される。

【0109】

【化55】

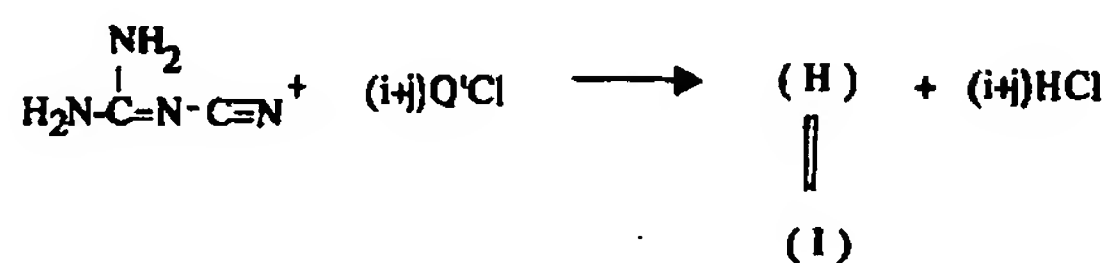
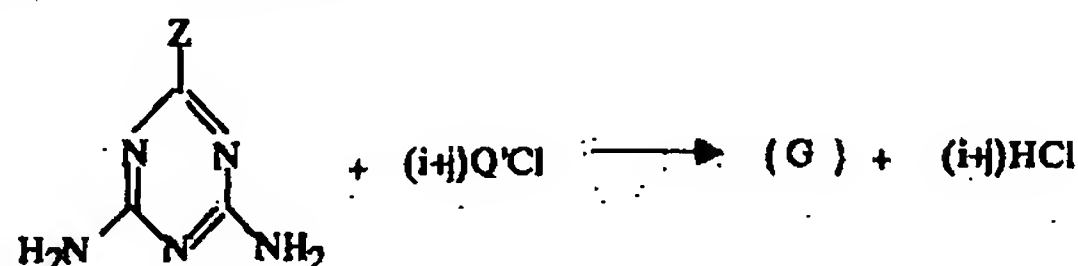
【0111】

【化56】



【0112】さらに、式 (G) ~ (I) で示される、即ち、置換メラミン及びジシアンジアミドタイプの、リン含有化合物は、下記反応式を利用して、調製される。

【0113】
【化57】

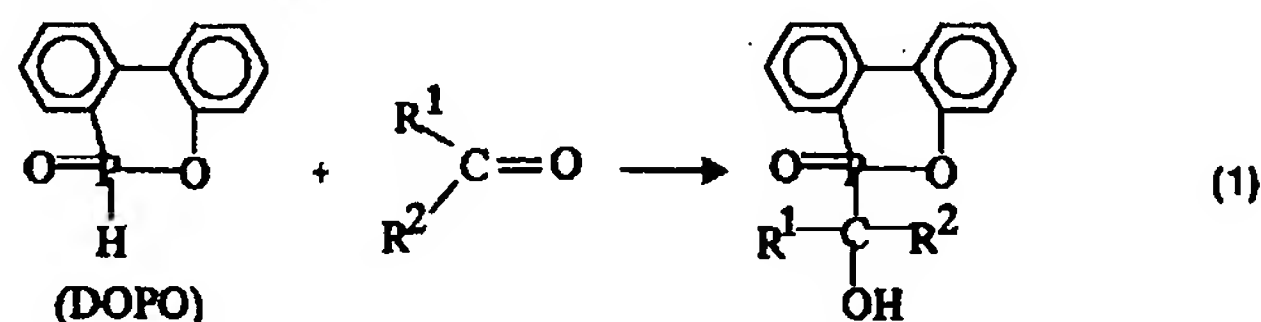


【0114】なお、上記式 (A) ~ (I) のリン含有化合物を合成するための上記反応式において、l、m、i、j、k、Z、X、Q及びQ' は、上記と同様の定義であるため、ここでは説明を省略する。

【0115】本発明の式 (A) ~ (D) のリン含有化合物を合成するための上記反応式に使用されるQOH反応

体の調製方法は、特に制限されず、公知の方法を単独であるいは組み合わせてなされるが、例えば、下記反応式 (1) または (2) に従って調製される。

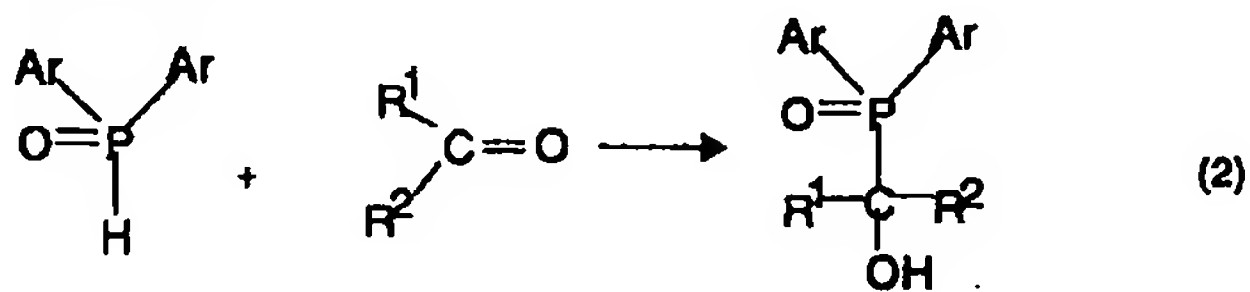
【0116】
【化58】



【0117】上記反応式 (1) において、DOPOは、9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide) の略称であり、R¹ 及び R² は、上記と同様の定義であるため、ここでは説明を省略する。また、上記反応式 (1) において、R¹ 及び R² が双方とも水素原子である際には、2-(6-オ

キシド-6H-ジベンズ<c, e><1, 2>オキサーホスフォリン-6-イル) メタノール [2-(6-oxid-6H-dibenz<c, e><1, 2>oxa-phosphorin-6-yl) methanol] (ODOPM) が合成される。

【0118】
【化59】

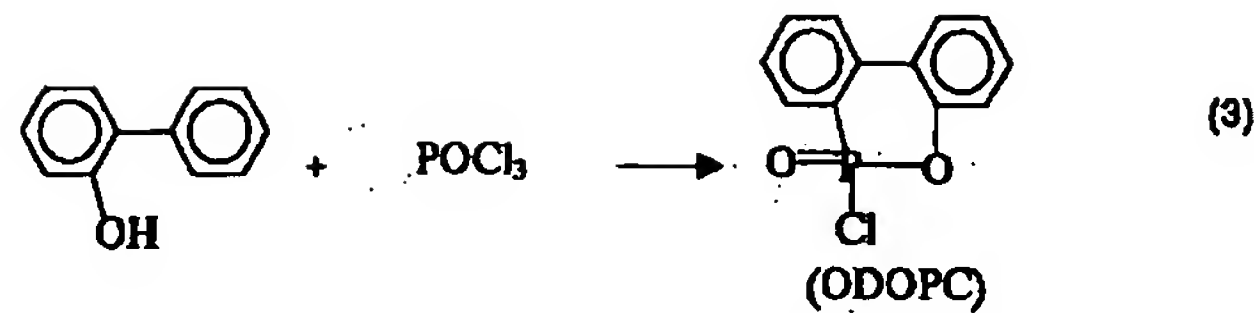


【0119】上記反応式 (2) において、R¹、R² 及び Ar は、上記と同様の定義であるため、ここでは説明を省略する。上記反応式 (2) において、R¹ 及び R² が双方とも水素原子であり、かつ Ar がフェノキシ基である際には、ジフェノキシホスホリルメタノール (DPOM) が合成される。

【0120】また、本発明の式 (G) ~ (I) のリン含

有化合物を合成するための上記反応式に使用されるQ'Cl反応体の調製方法は、特に制限されず、公知の方法を単独であるいは組み合わせてなされるが、例えば、下記反応式 (3) または (4) に従って調製される。

【0121】
【化60】

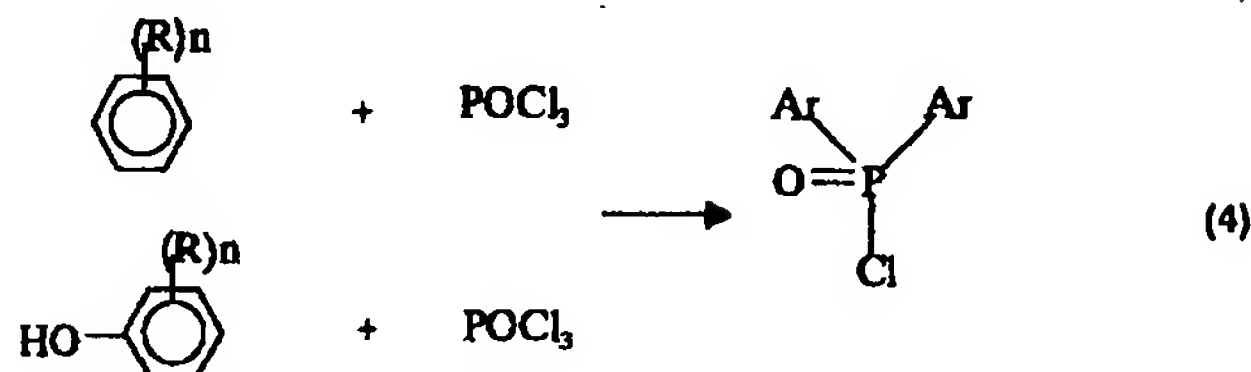


【0122】上記反応式(3)において、ODOPCは、2-(6-オキシド-6H-ジベンズ<c, e><1, 2>オキサ-ホスホリン-6-イル)クロライド
[2-(6-oxid-6H-dibenz<c, e><1, 2>oxa-phosphorin-6-yl)

chloride]の略称である。

【0123】

【化61】



【0124】上記反応式(4)において、R、n及びArは、上記と同様の定義であるため、ここでは説明を省略する。上記反応式(4)において、Rが水素原子であり、かつArがフェニル基である際には、ジフェニルホスホリルクロライド(DPC)が合成される。

【0125】本発明の硬化剤は、エポキシ樹脂または先進エポキシ樹脂を硬化するのに有用であり、例えば、熔融状態で、エポキシ樹脂または先進エポキシ樹脂を、本発明の硬化剤を用いてまたは公知のエポキシ樹脂用キュアリング剤と組み合わせて用いて、硬化することによって、リン含有難燃性エポキシ樹脂が製造できる。この際使用できる公知のエポキシ樹脂用キュアリング剤としては、特に制限されず、当業界で用いられ得る任意のものが選択され、好ましくは、フェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂、ジシアンジアミド、メチレンジアニリン、ジアミノジフェニルスルホン、無水フタル酸およびヘキサヒドロフタル酸無水物からなる群より選択される。上記態様において、硬化反応は、150℃より高い温度で実行されることが好ましく、化学量論量の本発明のリン含有硬化剤およびエポキシ樹脂用キュアリング剤を用いて行われる。この際、「化学量論量」とは、エポキシ樹脂および/または先進エポキシ樹脂中のエポキシド基と、本発明の硬化剤及びエポキシ樹脂用キュアリング剤中の官能基との当量比が約1:1であることをいう。より好ましくは、硬化反応は、例えばトリフェニルホスフィン等のホスフィン系化合物、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール等のイミダゾール化合物のような硬化促進剤の存在下で、100質量部のエポキシ樹脂および/または先進エポキシ樹脂に対して0.01~10.0質量部の量の硬化促進剤を用いて実施される。

【0126】本発明のリン含有難燃性エポキシ樹脂は、マトリックス樹脂として難燃性印刷回路板を製造すること、および、半導体のカプセル封入に好適に用いられ得

る。

【0127】好ましくは、本発明のリン含有難燃性エポキシ樹脂は、0.5~30質量%、より好ましくは0.5~5質量%のリンを含有する。

【0128】本発明の硬化剤を適用するのが適切なエポキシ樹脂としては、既知のエポキシ樹脂が用いられる。このようなエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールAエポキシ樹脂、ビスフェノールFエポキシ樹脂、ビスフェノールSエポキシ樹脂およびビスフェノールエポキシ樹脂等の2個のエポキシド基を有するもの；4~18個の官能基を有するフェノールホルムアルデヒドノボラックエポキシ樹脂およびクレゾールホルムアルデヒドノボラックエポキシ樹脂(CNE)等の2個超のエポキシド基を有するもの；ならびにこれらの混合物が挙げられる。

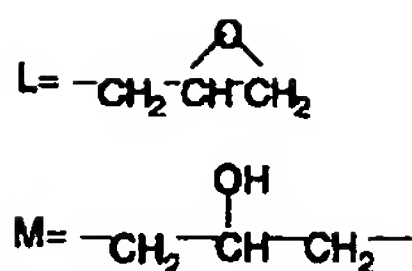
【0129】また、本発明で用いられるエポキシ樹脂とは、先進エポキシ樹脂および従来のエポキシ樹脂双方を含むものである。この際、本発明で好ましく使用される先進エポキシ樹脂は、熔融状態で、過剰量のエポキシ樹脂を用いて、従来のエポキシ樹脂用キュアリング剤による硬化反応を行うことによって調製され得る。

【0130】すなわち、本発明の第二は、上記式(J)で示されるリン含有難燃性先進エポキシ樹脂および硬化エポキシ樹脂に関するものである。

【0131】上記式(J)において、hは、式(J)で示されるリン含有難燃性先進エポキシ樹脂および硬化エポキシ樹脂における繰り返し単位の数を示し、0超10未満(0<h<10)である。また、Tは、下記式LまたはMで表わされる。

【0132】

【化62】

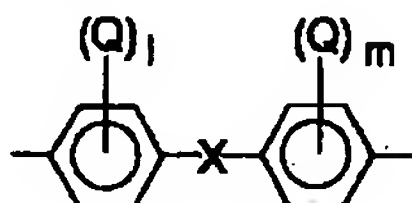


【0133】これらのうち、TがLである場合には、式(J)の樹脂は先進エポキシ樹脂となり；TがMである場合には、式(J)の樹脂は硬化エポキシ樹脂となる。

【0134】上記式(J)において、A'は、下記式で表わされる。

【0135】

【化63】

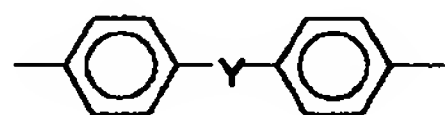


【0136】上記式において、Q、X、l及びmは、上記と同様の定義であるため、ここでは説明を省略する。

【0137】また、上記式(J)において、Epは、下記式で表わされる2価の基またはフェノールーアルデヒドノボラックエポキシ樹脂主鎖である。

【0138】

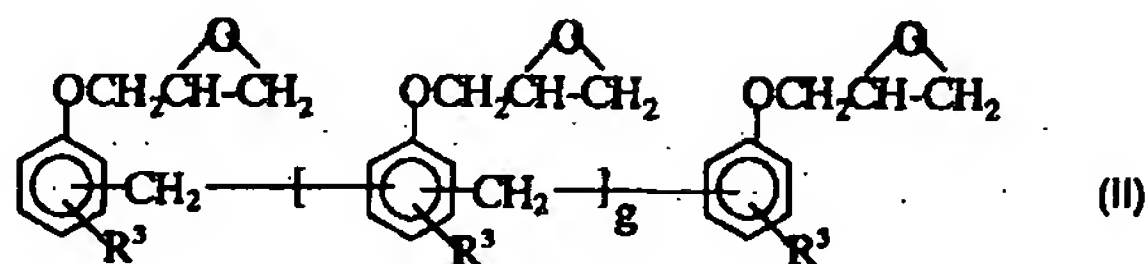
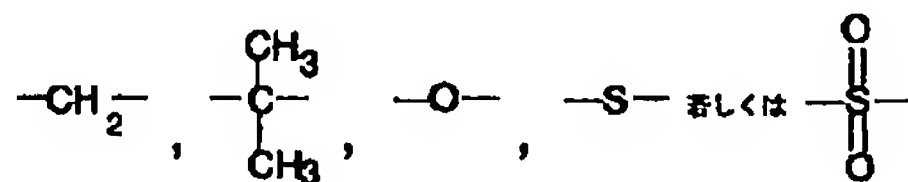
【化64】



【0139】上記Epを表わす式において、Yは、下記式で表わされる2価の基である。

【0140】

【化65】



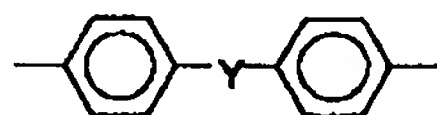
【0148】で示されるフェノールーアルデヒドノボラックエポキシ樹脂と反応することによって調製される。上記式(A)において、Q、X、l及びmは、上記と同様の定義であるため、ここでは説明を省略する。また、上記式(II)において、R³は、水素原子またはメチル基(-CH₃)を表わす。この際、R³は、同一であってもあるいは異なるものであってもよい。また、gは、1~6の整数である。

【0149】本発明の上記式(J)の難燃性先進エポキシ樹脂の調製方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法を単独であるいは組み合わせてなされる。以

【0141】上記した本発明の式(J)のリン含有難燃性先進エポキシ樹脂および硬化エポキシ樹脂のうち、上記式(J)において、Epは、下記式：

【0142】

【化66】

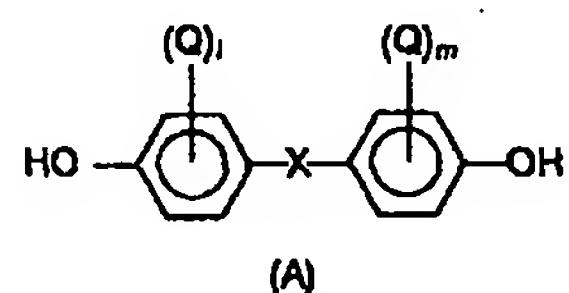


【0143】で表わされ、かつYは-C(CH₃)₂-を表わす樹脂；および上記式(J)において、Epはフェノールーアルデヒドノボラックエポキシ樹脂主鎖であり、かつ式(II)で示されるフェノールーアルデヒドノボラックエポキシ樹脂におけるR³はメチル基(-CH₃)を表わす樹脂であることが好ましい。

【0144】本発明において、Epがフェノールーアルデヒドノボラックエポキシ樹脂主鎖である場合には、上記式(J)のリン含有難燃性先進エポキシ樹脂および硬化エポキシ樹脂は、下記式(A)：

【0145】

【化67】



【0146】で示されるリン含有難燃性硬化剤を、下記式(II)：

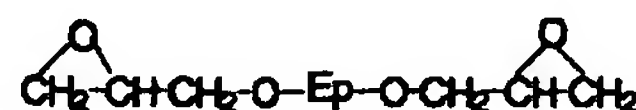
【0147】

【化68】

下、本発明の式(J)で示される難燃性先進エポキシ樹脂の調製方法の好ましい一実施態様を説明する。すなわち、上記式(A)のリン含有難燃性硬化剤を、過剰量の下記式：

【0150】

【化69】



【0151】で示されるエポキシ樹脂と反応する。なお、上記式において、Epは、上記と同様の定義であるため、ここでは説明を省略する。

【0152】また、本発明の式(A)～(I)のリン含有硬化剤は、上述したように、活性水素原子を有するため、米国特許第4,499,255号公報に開示されるように、アルカリ条件下でエピハロヒドリンと反応させることによって、難燃性エポキシ樹脂の調製用の出発材料として使用できる。なお、本明細書では、上記米国特許公報を参考のため引用する。このようにして調製された難燃性エポキシ樹脂は、上記(EP-A)～(EP-I)の式で示されるであろう。

【0153】したがって、本発明の第三は、上記式(EP-A)～(EP-I)からなる群より選ばれる式で示される難燃性エポキシ樹脂に関するものである。

【0154】上記式(EP-A)～(EP-I)において、l、m、i、j、k、Z、X、Q及びQ'は、上記と同様の定義であるため、ここでは説明を省略する。また、上記式において、L'は、水素原子または下記式Lで表わされる基である。この際、少なくとも2個のL'は下記式Lで表わされる基である。

【0155】

【化70】



【0156】好ましくは、本発明の式(EP-A)～(EP-I)の難燃性エポキシ樹脂は、本発明の式(A)～(I)のリン含有硬化剤から調製される。

【0157】好ましくは、難燃性エポキシ樹脂は、式(EP-A)で示される。

【0158】好ましくは、難燃性エポキシ樹脂は、式(EP-B)で示される。

【0159】本発明は、さらに、フェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂、ジシアンジアミド及びヘキサヒドロフタル酸無水物から好ましくは選ばれるエポキシ樹脂用の公知のキュアリング剤で、式(EP-A)～(EP-I)から選ばれるエポキシ樹脂を硬化することによってリン含有難燃性硬化エポキシ樹脂を合成するものである。好ましくは、上記硬化反応は、150℃超の温度で、化学量論量のキュアリング剤(硬化剤)を用いて行なわれる。より好ましくは、硬化反応は、トリフェニルホスフィン等の硬化促進剤の存在下で、100質量部のエポキシ樹脂に対して0.01～10.0質量部の硬化促進剤を用いて行なわれる。

【0160】本発明のリン含有難燃性エポキシ樹脂は、マトリックス樹脂としての難燃性印刷回路板を製造するのに、および半導体封入に使用されるのに適する。

【0161】なお、本発明において、上記発明の実施の形態および下記実施例は、本発明を詳細に説明するためのものであり、本発明を制限するものではない。本発明の概念は、詳細な説明によってではなく、請求の範囲によって規定され、本発明の概念に含まれる変更をなすことができるものと解される。

【0162】

【実施例】以下、本発明を、実施例によりより具体的に説明する。

【0163】第一に、下記実施例1～18において、様々なタイプの本発明のリン含有硬化剤の調製を記載する。

【0164】(i) まず、下記実施例1～12において、置換ビスフェノールA(BPA)、ジアミノジフェニルメタン(DDM)、ジアミノジフェニルスルホン(DDS)、メラミン(MA)及びジシアンジアミド(DICY)タイプのリン含有硬化剤の調製を説明する。

【0165】実施例1: ODOPM-BPA-A(P-1-A)

熱電対及び温度調節器、還流冷却器、窒素供給装置および機械的攪拌装置を備えた1リットルの四つ口フラスコに、ビスフェノールA(BPA) 1モル(228g)を添加し、170℃に加熱した後、熔融状態になるように攪拌した。0.7g(0.3質量%)の酢酸カリウムを上記で熔融されたBPAと混合した後、1モル(246g)の2-(6-オキシド-6H-ジベンズ<c, e><1, 2>オキサホスホリン-6-イル)メタノール(ODOPM)をゆっくり添加した。ODOPMの添加が終了したら、この混合物を220℃の温度まで徐々に加熱した。この置換反応を6時間続けた。反応生成物をシクロヘキサノンに溶解して、水で数回洗浄した後、溶剤を真空下で蒸発することによって、ODOPM-BPA-A(P-1-A)を得た。この際の収率は98%であり; 軟化温度は125～132℃であった。また、リンの含有量は6.79%であった。

【0166】実施例2: ODOPM-BPA-B(P-1-B)

熱電対及び温度調節器、還流冷却器、窒素供給装置および機械的攪拌装置を備えた1リットルの四つ口フラスコに、ビスフェノールA(BPA) 1モル(228g)を添加し、170℃に加熱した後、熔融状態になるように攪拌した。1.14g(0.5質量%)の酢酸カリウムを上記で熔融されたBPAと混合した後、1.5モル(369g)のODOPMをゆっくり添加した。ODOPMの添加が終了したら、この混合物を220℃の温度まで徐々に加熱した。この置換反応を8時間続けた。反応生成物をシクロヘキサノンに溶解して、水で数回洗浄した後、溶剤を真空下で蒸発することによって、ODOPM-BPA-B(P-1-B)を得た。この際の収率は96%であり; 軟化温度は136～140℃であった。また、リンの含有量は8.16%であった。

【0167】実施例3: ODOPM-BPA-C(P-1-C)

熱電対及び温度調節器、還流冷却器、窒素供給装置および機械的攪拌装置を備えた1リットルの四つ口フラスコ

に、ビスフェノールA (BPA) 1モル (228 g) を添加し、170℃に加熱した後、熔融状態になるように攪拌した。1.14 g (0.5質量%)の酢酸カリウムを上記で熔融されたBPAと混合した後、2モル (492 g)のODOPMをゆっくり添加した。ODOPMの添加が終了したら、この混合物を220℃の温度まで徐々に加熱した。この置換反応を10時間続けた。反応生成物をシクロヘキサノンに溶解して、水で数回洗浄した後、溶剤を真空下で蒸発することによって、ODOPM-BPA-C (P-1-C)を得た。この際の収率は92%であり；軟化温度は143～148℃であった。また、リンの含有量は9.06%であった。

【0168】実施例4：DPOM-BPA (P-2)
熱電対及び温度調節器、還流冷却器、窒素供給装置および機械的攪拌装置を備えた1リットルの四つ口フラスコに、ビスフェノールA (BPA) 1モル (228 g) を添加し、170℃に加熱した後、熔融状態になるように攪拌した。0.7 g (0.3質量%)の酢酸カリウムを上記で熔融されたBPAと混合した後、1モル (264 g)のジフェノキシホスホリルメタノール (DPOM)をゆっくり添加した。DPOMの添加が終了したら、この混合物を220℃の温度まで徐々に加熱した。この置換反応を8時間続けた。反応生成物をシクロヘキサノンに溶解して、水で数回洗浄した後、溶剤を真空下で蒸発することによって、DPOM-BPA (P-2)を得た。この際の収率は98%であり；軟化温度は118～124℃であった。また、リンの含有量は6.54%であった。

【0169】実施例5：ODOPM-DDM (P-3)
熱電対及び温度調節器、還流冷却器、窒素供給装置および機械的攪拌装置を備えた1リットルの四つ口フラスコに、ジアミノジフェニルメタン (DDM) 1モル (198 g) を添加し、170℃に加熱した後、熔融状態になるように攪拌した。0.7 g (0.3質量%)の酢酸カリウムを上記で熔融されたDDMと混合した後、1モル (246 g)のODOPMをゆっくり添加した。ODOPMの添加が終了したら、この混合物を220℃の温度まで徐々に加熱した。この置換反応を8時間続けた。反応生成物をシクロヘキサノンに溶解して、水で数回洗浄した後、溶剤を真空下で蒸発することによって、ODOPM-DDM (P-3)を得た。この際の収率は98%であり；軟化温度は145～149℃であった。また、リンの含有量は6.57%であった。

【0170】実施例6：DPOM-DDM (P-4)
熱電対及び温度調節器、還流冷却器、窒素供給装置および機械的攪拌装置を備えた1リットルの四つ口フラスコに、ジアミノジフェニルメタン (DDM) 1モル (198 g) を添加し、170℃に加熱した後、熔融状態になるように攪拌した。0.7 g (0.3質量%)の酢酸カリウムを上記で熔融されたDDMと混合した後、1モ

ル (264 g)のDPOMをゆっくり添加した。DPOMの添加が終了したら、この混合物を220℃の温度まで徐々に加熱した。この置換反応を8時間続けた。反応生成物をシクロヘキサノンに溶解して、水で数回洗浄した後、溶剤を真空下で蒸発することによって、DPOM-DDM (P-4)を得た。この際の収率は98%であり；軟化温度は136～141℃であった。また、リンの含有量は6.31%であった。

【0171】実施例7：ODOPM-DDS (P-5)
熱電対及び温度調節器、還流冷却器、窒素供給装置および機械的攪拌装置を備えた1リットルの四つ口フラスコに、ジアミノジフェニルスルホン (DDS) 1モル (248 g) を添加し、180℃に加熱した後、熔融状態になるように攪拌した。0.7 g (0.3質量%)の酢酸カリウムを上記で熔融されたDDSと混合した後、1モル (246 g)のODOPMをゆっくり添加した。ODOPMの添加が終了したら、この混合物を220℃の温度まで徐々に加熱した。この置換反応を8時間続けた。反応生成物をシクロヘキサノンに溶解して、水で数回洗浄した後、溶剤を真空下で蒸発することによって、ODOPM-DDS (P-5)を得た。この際の収率は、92%であり；軟化温度は、147～152℃であった。また、リンの含有量は、5.88%であった。

【0172】実施例8：DPOM-DDS (P-6)
熱電対及び温度調節器、還流冷却器、窒素供給装置および機械的攪拌装置を備えた1リットルの四つ口フラスコに、ジアミノジフェニルスルホン (DDS) 1モル (248 g) を添加し、180℃に加熱した後、熔融状態になるように攪拌した。0.7 g (0.3質量%)の酢酸カリウムを上記で熔融されたDDSと混合した後、1モル (264 g)のDPOMをゆっくり添加した。DPOMの添加が終了したら、この混合物を220℃の温度まで徐々に加熱した。この置換反応を8時間続けた。反応生成物をシクロヘキサノンに溶解して、水で数回洗浄した後、溶剤を真空下で蒸発することによって、DPOM-DDS (P-6)を得た。この際の収率は、92%であり；軟化温度は、141～146℃であった。また、リンの含有量は、6.28%であった。

【0173】実施例9：ODOPM-MA (P-7)
熱電対及び温度調節器、還流冷却器、窒素供給装置および機械的攪拌装置を備えた1リットルの四つ口フラスコに、メラミン (MA) 1モル (126 g) 及びN, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 500 mlを添加し、90℃に加熱した後、MAが完全に溶解するまで攪拌した。0.63 gの酢酸カリウムをこのようにして得られた溶液と混合した後、1モル (246 g)のODOPMをゆっくり添加した。ODOPMの添加が終了したら、この混合物を168℃の温度まで徐々に加熱した。この置換反応を8時間続けた。反応混合物を冷却、濾過し、得られたケーキを乾燥することによって、OD

OPM-MA (P-7)を得た。この際の収率は、98%であり；軟化温度は、129～134℃であった。また、リンの含有量は、8.76%であり、窒素の含有量は、23.73%であった。

【0174】実施例10：DPOM-MA (P-8)
熱電対及び温度調節器、還流冷却器、窒素供給装置および機械的攪拌装置を備えた1リットルの四つ口フラスコに、メラミン(MA) 1モル(126g)及びN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 500mlを添加し、90℃に加熱した後、MAが完全に溶解するまで攪拌した。0.63gの酢酸カリウムをこのようにして得られた溶液と混合した後、1モル(264g)のDPOMをゆっくり添加した。DPOMの添加が終了したら、この混合物を168℃の温度まで徐々に加熱した。この置換反応を8時間続けた。反応混合物を冷却、濾過し、得られたケーキを乾燥することによって、DPOM-MA (P-8)を得た。この際の収率は、98%であり；軟化温度は、124～130℃であった。また、リンの含有量は、8.33%であり、窒素の含有量は、22.58%であった。

【0175】実施例11：ODOPM-DICY (P-9)
熱電対及び温度調節器、還流冷却器、窒素供給装置および機械的攪拌装置を備えた1リットルの四つ口フラスコに、ジシアンジアミド(DICY) 1モル(86g)及びN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 500mlを添加し、90℃に加熱した後、DICYが完全に溶解するまで攪拌した。0.6gの酢酸カリウムをこのようにして得られた溶液と混合した後、1モル(246g)のODOPMをゆっくり添加した。ODOPMの添加が終了したら、この混合物を168℃の温度まで徐々に加熱した。この置換反応を8時間続けた。反応混合物を冷却、濾過し、得られたケーキを乾燥することによって、ODOPM-DICY (P-9)を得た。この際の収率は、98%であり；軟化温度は、138～143℃であった。また、リンの含有量は、9.87%であり、窒素の含有量は、17.83%であった。

【0176】実施例12：DPOM-DICY (P-10)
熱電対及び温度調節器、還流冷却器、窒素供給装置および機械的攪拌装置を備えた1リットルの四つ口フラスコに、ジシアンジアミド(DICY) 1モル(86g)及びN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 500mlを添加し、90℃に加熱した後、DICYが完全に溶解するまで攪拌した。0.6gの酢酸カリウムをこのようにして得られた溶液と混合した後、1モル(264g)のDPOMをゆっくり添加した。DPOMの添加が終了したら、この混合物を168℃の温度まで徐々に加熱した。この置換反応を8時間続けた。反応混合物を冷却、濾過し、得られたケーキを乾燥することによ

て、DPOM-DICY (P-10)を得た。この際の収率は、98%であり；軟化温度は、129～135℃であった。また、リンの含有量は、9.34%であり、窒素の含有量は、16.87%であった。

【0177】(ii) 次に、下記実施例13及び14において、ジシアンジアミド付加生成物タイプのリン含有硬化剤の調製を説明する。

【0178】実施例13：DOPO-DICY (P-11)
熱電対及び温度調節器、還流冷却器、窒素供給装置および機械的攪拌装置を備えた1リットルの四つ口フラスコに、ジシアンジアミド(DICY) 1モル(86g)を添加し、120℃に加熱した後、熔融状態になるように攪拌した。1モル(216g)の9,10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド(DOPO)を上記で熔融されたDICYにゆっくり添加し、DOPOの添加が終了したら、このようにして得られた混合物を190℃の温度まで徐々に加熱した。この付加反応を4時間続けた。反応混合物を冷却して、DOPO-DICY (P-11)を得た。この際の収率は、96%であり；軟化温度は、137～143℃であった。また、リンの含有量は、10.26%であり、窒素の含有量は、18.54%であった。

【0179】実施例14：DPP-DICY (P-12)
熱電対及び温度調節器、還流冷却器、窒素供給装置および機械的攪拌装置を備えた1リットルの四つ口フラスコに、ジシアンジアミド(DICY) 1モル(86g)を添加し、120℃に加熱した後、熔融状態になるように攪拌した。1モル(234g)のジフェニルホスファイト(DPP)を上記で熔融されたDICYにゆっくり添加し、DPPの添加が終了したら、このようにして得られた混合物を190℃の温度まで徐々に加熱した。この付加反応を4時間続けた。反応混合物を冷却して、DPP-DICY (P-12)を得た。この際の収率は、96%であり；軟化温度は、134～138℃であった。また、リンの含有量は、9.68%であり、窒素の含有量は、17.50%であった。

【0180】(iii) さらに、下記実施例15～18において、置換メラミン及びジシアンジアミドタイプのリン含有硬化剤の調製を説明する。

【0181】実施例15：ODOPC-MA (P-13)
熱電対及び温度調節器、還流冷却器、窒素供給装置および機械的攪拌装置を備えた1リットルの四つ口フラスコに、メラミン(MA) 1モル(126g)及びN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 500mlを添加し、120℃に加熱した後、MAが完全に溶解するまで攪拌した。2-(6-オキシド-6H-ジベンズ< c, e><1, 2>オキサーホスフォリン-6-イル)

クロライド (ODOPC) 1モル (251 g) を、このようにして得られた溶液にゆっくり添加した。ODOPCの添加が終了したら、この混合物を170℃の温度まで徐々に加熱した。この反応を16時間続けた。反応混合物を冷却、濾過し、得られたケーキを乾燥することによって、ODOPC-MA (P-13) を得た。この際の収率は、94%であり；軟化温度は、137~142℃であった。また、リンの含有量は、9.10%であり、窒素の含有量は、24.67%であった。

【0182】実施例16：DPC-MA (P-14)
熱電対及び温度調節器、還流冷却器、窒素供給装置および機械的攪拌装置を備えた1リットルの四つ口フラスコに、メラミン (MA) 1モル (126 g) 及びN, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 500 ml を添加し、120℃に加熱した後、MAが完全に溶解するまで攪拌した。ジフェニルホスホリルクロライド (DPC) 1モル (253 g) を、このようにして得られた溶液にゆっくり添加した。DPCの添加が終了したら、この混合物を168℃の温度まで徐々に加熱した。この反応を10時間続けた。反応混合物を冷却、濾過し、得られたケーキを乾燥することによって、DPC-MA (P-14) を得た。この際得られたDPC-MA (P-14) の分子量は558であり、その収率は、94%であり；軟化温度は、131~135℃であった。また、リンの含有量は、9.05%であり、窒素の含有量は、24.53%であった。

【0183】実施例17：ODOPC-DICY (P-15)
熱電対及び温度調節器、還流冷却器、窒素供給装置および機械的攪拌装置を備えた1リットルの四つ口フラスコに、ジシアンジアミド (DICY) 1モル (86 g) 及びN, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 500 ml を添加し、120℃に加熱した後、DICYが完全に溶解するまで攪拌した。ODOPC 1モル (251 g) を、このようにして得られた溶液にゆっくり添加した。ODOPCの添加が終了したら、この混合物を170℃の温度まで徐々に加熱した。この反応を8時間続けた。反応混合物を冷却、濾過し、得られたケーキを乾燥することによって、ODOPC-DICY (P-15) を得た。この際得られたODOPC-DICY (P-15) の分子量は515であり、その収率は、96%であり；軟化温度は、134~139℃であった。また、リンの含有量は、10.32%であり、窒素の含有量は、18.64%であった。

【0184】実施例18：DPC-DICY (P-16)
熱電対及び温度調節器、還流冷却器、窒素供給装置および機械的攪拌装置を備えた1リットルの四つ口フラスコに、ジシアンジアミド (DICY) 1モル (86 g) 及びN, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 50

0 ml を添加し、120℃に加熱した後、DICYが完全に溶解するまで攪拌した。DPC 1モル (253 g) を、このようにして得られた溶液にゆっくり添加した。DPCの添加が終了したら、この混合物を170℃の温度まで徐々に加熱した。この反応を8時間続けた。反応混合物を冷却、濾過し、得られたケーキを乾燥することによって、DPC-DICY (P-16) を得た。この際得られたDPC-DICY (P-16) の分子量は519であり、その収率は、96%であり；軟化温度は、127~132℃であった。また、リンの含有量は、10.25%であり、窒素の含有量は、18.51%であった。

【0185】第二に、下記実施例19~21及び比較例1~3において、様々なタイプのリン含有先進エポキシ樹脂及び硬化エポキシ樹脂の調製を記載する。

【0186】(i) ビスフェノールAエポキシ樹脂及び ODOPM-BPA から調製される先進エポキシ樹脂
実施例19：P-A

温度調節器、還流冷却器、窒素供給装置、真空システムおよび機械的攪拌装置を備えた1リットルの反応槽に、564 gのエポキシ当量 (EEW) が188であるビスフェノールAのジグリシジルエーテル (BPAエポキシ樹脂) を添加し、30分間、攪拌しながら真空 (<100 mmHg) 下で110℃に加熱することにより、エポキシ樹脂中に含まれる微量の水を除去した。真空を止めて、大気圧に達するまで乾燥窒素を反応槽に導入した。反応槽の温度を130℃にまで上昇した後、実施例1で調製されたODOPM-BPA-A (P-1-A) 228 gを攪拌しながら添加した。ODOPM-BPA-A及びBPAエポキシ樹脂の熔融混合物を形成した後、500 ppm (総質量に対して) のエチルトリフェニルホスホニウムクロライド (ethyl triphenyl phosphonium chloride) を添加し、この反応混合物の温度を160℃の温度まで上昇させて、160℃で2時間維持した。水酸基に対するエポキシ当量の当量比は反応開始時では3.0:1であった。このようにして得られた先進エポキシ樹脂 (P-A) は、396のEEWを有していた。

【0187】実施例20：P-B
ODOPM-BPA-A (P-1-A) の代わりに実施例2で調製されたODOPM-BPA-B (P-1-B) を使用する以外は、実施例19と同様の方法を繰り返した。この結果、水酸基に対するエポキシ当量の当量比は反応開始時では3.0:1であった。このようにして得られた固体の先進エポキシ樹脂 (P-B) は、424のEEWを有していた。

【0188】実施例21：P-C
ODOPM-BPA-A (P-1-A) の代わりに実施例3で調製されたODOPM-BPA-C (P-1-C) を使用する以外は、実施例19と同様の方法を繰り返した。

返した。この結果、水酸基に対するエポキシド基の当量比は反応開始時では3.0 : 1であった。このようにして得られた固体の先進エポキシ樹脂(P-C)は、453のEEWを有していた。

【0189】比較例1

ODOPM-BPA-A(P-1-A)の代わりにビスフェノールAを使用する以外は、実施例19と同様の方法を繰り返した。この結果、水酸基に対するエポキシド基の当量比は反応開始時では2.04 : 1であった。このようにして得られた固体の先進エポキシ樹脂(コントロールと称する)は、483のEEWを有していた。

【0190】比較例2

ODOPM-BPA-A(P-1-A)の代わりにテトラブロモビスフェノールAを使用する以外は、実施例19と同様の方法を繰り返した。この結果、水酸基に対するエポキシド基の当量比は反応開始時では2.58 : 1であった。このようにして得られた固体の先進エポキシ樹脂(TBBAと称する)は、483のEEWを有していた。

【0191】比較例3

ODOPM-BPA-A(P-1-A)の代わりにビス(3-ヒドロキシフェニル)フェニルホスフェート(bis(3-hydroxyphenyl) phenyl phosphate)(BHPP)を使用する以外は、実施例19と同様の方法を繰り返した。この結果、水酸基に対するエポキシド基の当量比は反応開始時では2.04 : 1であった。このようにして得られた固体の先進エポキシ樹脂(BHPPと称する)は、483のEEWを有していた。

【0192】(ii) 先進エポキシ樹脂から調製される硬化エポキシ樹脂の調製

実施例22~24、比較例4~6

硬化エポキシ樹脂を、フェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂(PN)、メラミンフェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂(MPN)及びジシアンジアミド(DICY)から選ばれるキュアリング剤を用いて、実施例19~21及び比較例1~3で調製された先進エポキシ樹脂から、それぞれ調製した。

【0193】すなわち、実施例19~21及び比較例1~3で調製された先進エポキシ樹脂を、それぞれ、攪拌しながら、150℃でキュアリング剤と1 : 1の当量比で混合した。よく混合された熔融混合物を加熱したアルミニウム金型に注ぎ入れ、1時間、175℃でオープン中で硬化した後、2時間、200℃で後硬化した。

【0194】このようにして得られた硬化エポキシ樹脂の熱重量分析データを表1に示す。また、このようにして得られた硬化エポキシ樹脂の難燃性を表2に示す。

【0195】なお、表1において、ラピッド速度(rapid rate)とは、空気または窒素雰囲気下における、迅速質量損失温度(rapid weight loss temperature)を、それぞれ、示したものである。また、表2において、硬化エポキシ樹脂の難燃性は、UL-94試験によって評価されるが、このUL-94試験は、FMVSS-302/ZSO 3975による試験方法に従い行なわれる。具体的には、長さ127mm、幅12.7mm、厚さ1.27mmの棒状に成形したエポキシ樹脂を高温燃焼させたときの特性を評価するためのものである。UL-94の等級の定義は、FMVSS 302/ZSO 3975に記載されている。

【0196】

【表1】

表1 TGAデータ

サンプル				5質量%損失 の温度 (°C)		10質量%損失 の温度 (°C)		ラビッド速度(Rapid rate) Tr (°C)				700°Cでの木炭 の収率(%)	
先進エポキシ 樹脂	硬化剤	Pの 含量(%)	Tg (°C)	空気	N ₂	空気	N ₂	段階1 空気	段階1 N ₂	段階2 空気	段階2 N ₂	空気	N ₂
コントロール	PN	0	110	417	423	445	441	466	474	634	—	2	15
P-A	PN	1.54	131	387	387	417	413	455	452	674	—	17	24
P-B	PN	2.20	120	377	383	407	401	444	441	590	597	20	26
P-C	PN	2.96	115	367	367	397	393	452	438	622	614	22	27
コントロール	MPN	0	125	393	407	417	427	474	478	623	—	1	16
P-A	MPN	1.67	143	367	377	387	397	438	450	633	—	15	20
P-B	MPN	2.36	140	357	367	377	387	415	435	641	585	18	22
P-C	MPN	2.97	136	347	347	367	369	397	415	662	612	21	25
コントロール	DICY	0	132	393	393	417	417	478	481	628	658	2	6
P-A	DICY	1.86	150	367	377	387	387	433	441	627	676	12	16
P-B	DICY	2.61	140	357	363	377	387	429	419	621	692	15	19
P-C	DICY	3.26	137	347	353	363	367	390	407	614	674	17	21
BHPP	PN	4.27	105	345	347	361	361	380	376	532	530	35	37
TBBA	PN	17.72*	124	361	363	365	367	386	380	—	—	10	23

* : Brの含量

— : ラビッド速度の段階2が見当たらなかった。

【0197】

【表2】

表2 難燃性 (UL-94試験)

サンプル	難燃性元素の含量(%)	燃焼時間(秒)	煙霧*	ドリップ*	等級
PN コントロール	P (0.00%)	89	--	Yes	V-2
P-A-PN	P (1.54%)	18	-- --	No	V-1
P-B-PN	P (2.20%)	0	-- --	No	V-0
P-C-PN	P (2.96%)	0	-- --	No	V-0
MPN コントロール	P/N (0.00/3.11%)	36	+	No	V-2
P-A-MPN	P/N (1.67/3.93%)	2	-- --	No	V-0
P-B-MPN	P/N (2.36/3.71%)	0	-- --	No	V-0
P-C-MPN	P/N (2.97/3.11%)	0	-- --	No	V-0
DICY コントロール	P/N (0.00/2.78%)	52	+	No	V-2
P-A-DICY	P/N (1.86/3.36%)	0	-- --	No	V-0
P-B-DICY	P/N (2.61/3.14%)	0	-- --	No	V-0
P-C-DICY	P/N (3.26/2.96%)	0	-- --	No	V-0
TBBA/PN	Br (17.72%)	1	++	Yes	V-0
BHPP/PN	P (4.27%)	0	--	No	V-0

* ++: かなりの煙霧; +: 若干の煙霧; --: 煙霧ほとんどなし;

-- -: 煙霧なし。

【0198】表1及び2の結果から、本発明のODOPM-BPA先進エポキシ樹脂から調製された硬化エポキシ樹脂は、BPA先進エポキシ樹脂から調製された公知の硬化エポキシ樹脂に比して優れた難燃性を有することが分かる。また、本発明のODOPM-BPA先進エポキシ樹脂から調製された硬化エポキシ樹脂は、煙霧(fume)及びドリップ(drip)を燃焼試験で生じないことから、印刷回路板用途に非常に適していることが示される。

【0199】第三に、下記実施例25～40及び比較例7～14において、リン含有硬化剤及び窒素-リン含有硬化剤を用いた、および実施例41において、リン含有BPA硬化剤を用いた、エポキシ樹脂の硬化を記載す

る。

【0200】(i) P-1～P-16を用いた場合
実施例25～40

硬化エポキシ樹脂を、エポキシド：活性水素＝1：1の当量比で実施例1、4～18で調製された硬化剤P-1～A（表中ではP-1）～P-16を用いて、および硬化促進剤として0.2質量%のトリフェニルホスフィンを用いて、クレゾールホルムアルデヒドノボラックエポキシ樹脂(CNE)から調製した。この混合物を微細な粉末に粉碎して、熱硬化性エポキシ樹脂粉末を得た。この樹脂粉末を、150°C及び50kg/cm²で1時間、さらに170°Cで2時間、金型中で硬化させた後、

200℃で3時間、後硬化して、硬化サンプルを得た。

【0201】比較例7

実施例25において使用されたODOPM-BPA-A (P-1-A)の代わりに、フェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂(PN)を使用する以外は、実施例25と同様の方法を繰り返して、硬化反応においてクレゾールホルムアルデヒドノボラックエポキシ樹脂(CNE)を硬化した。

【0202】比較例8

実施例25において使用されたODOPM-BPA-A (P-1-A)の代わりに、テトラブプロモビスフェノールA(TBBA)を使用する以外は、実施例25と同様の方法を繰り返して、硬化反応においてクレゾールホルムアルデヒドノボラックエポキシ樹脂(CNE)を硬化した。

【0203】比較例9

実施例25において使用されたODOPM-BPA-A (P-1-A)の代わりに、ビス(3-ヒドロキシフェニル)フェニルホスフェート(BHPP)を使用する以外は、実施例25と同様の方法を繰り返して、硬化反応においてクレゾールホルムアルデヒドノボラックエポキシ樹脂(CNE)を硬化した。

【0204】比較例10

実施例25において使用されたODOPM-BPA-A (P-1-A)の代わりに、ジシアンジアミド(DICY)を使用する以外は、実施例25と同様の方法を繰り返して、硬化反応においてクレゾールホルムアルデヒドノボラックエポキシ樹脂(CNE)を硬化した。

【0205】比較例11

実施例25において使用されたODOPM-BPA-A (P-1-A)の代わりに、メラミン(MA)を使用する以外は、実施例25と同様の方法を繰り返して、硬化反応においてクレゾールホルムアルデヒドノボラックエポキシ樹脂(CNE)を硬化した。

【0206】比較例12

実施例25において使用されたODOPM-BPA-A (P-1-A)の代わりに、ビスフェノールA(BP

A)を使用する以外は、実施例25と同様の方法を繰り返して、硬化反応においてクレゾールホルムアルデヒドノボラックエポキシ樹脂(CNE)を硬化した。

【0207】比較例13

実施例25において使用されたODOPM-BPA-A (P-1-A)の代わりに、ジアミノジフェニルメタン(DDM)を使用する以外は、実施例25と同様の方法を繰り返して、硬化反応においてクレゾールホルムアルデヒドノボラックエポキシ樹脂(CNE)を硬化した。

【0208】比較例14

実施例25において使用されたODOPM-BPA-A (P-1-A)の代わりに、ジアミノジフェニルスルホン(DDS)を使用する以外は、実施例25と同様の方法を繰り返して、硬化反応においてクレゾールホルムアルデヒドノボラックエポキシ樹脂(CNE)を硬化した。

【0209】このようにして得られた硬化エポキシ樹脂の動的機械的分析(dynamic mechanical analysis)(DMA)特性、熱重量分析データ及び難燃性を、それぞれ、表3～5に示す。なお、下記表4において、動的機械的分析の“Td 10% °C”とは、窒素(または空気)雰囲気下で室温から高温への加熱工程中に10質量%の質量減少が起こる温度を示す(以下、同様)。また、“700℃での木炭(char)の収率(%)”とは、窒素(または空気)雰囲気下で室温から700℃へ加熱した後に残存するエポキシ樹脂の質量%である。さらに、下記表5において、難燃性特性試験のUL-94試験とは、FMVSS-302/ZSO 3975の規定による試験方法に従い行われるものであり、具体的には、長さ127mm、幅12.7mm、厚さ1.27mmの棒状に成形したエポキシ樹脂を高温燃焼させたときの特性を評価するためのものである。UL-94の等級の定義は、FMVSS 302/ZSO 3975に記載されている(以下、同様)。

【0210】

【表3】

表3 動的機械的分析 (DMA) 特性

	硬化剤	ガラス転移温度(Tg) (°C)	50°Cでの曲げ強さ (dyne/cm)
実施例25	P-1	154	6.9
実施例26	P-2	142	7.3
実施例27	P-3	232	7.8
実施例28	P-4	186	7.1
実施例29	P-5	243	8.3
実施例30	P-6	202	7.4
実施例31	P-7	226	8.1
実施例32	P-8	178	7.2
実施例33	P-9	208	8.1
実施例34	P-10	186	7.1
実施例35	P-11	223	8.5
実施例36	P-12	189	7.8
実施例37	P-13	224	8.3
実施例38	P-14	181	7.2
実施例39	P-15	225	8.3
実施例40	P-16	187	7.5
比較例7	PN	176	7.2
比較例8	TBBA	120	6.1
比較例9	BHPP	125	6.8
比較例10	DICY	243	8.1
比較例11	MA	211	8.1
比較例12	BPA	150	6.8
比較例13	DDM	238	8.5
比較例14	DDS	242	8.7

【0211】

【表4】

表4 TGAデータ

	硬化剤	Td 10% ℃	最大熱劣化温度 ℃	700℃での 木炭の収率 (%)
実施例25	P-1	383	413	32
実施例26	P-2	471	405	31
実施例27	P-3	373	398	42
実施例28	P-4	371	395	39
実施例29	P-5	387	401	40
実施例30	P-6	381	401	38
実施例31	P-7	387	421	37
実施例32	P-8	385	413	34
実施例33	P-9	387	421	42
実施例34	P-10	381	403	40
実施例35	P-11	395	429	38
実施例36	P-12	389	403	36
実施例37	P-13	391	411	38
実施例38	P-14	385	403	35
実施例39	P-15	395	429	42
実施例40	P-16	383	413	39
比較例7	PN	427	473	29
比較例8	TBBA	387	407	34
比較例9	BHPP	393	409	37
比較例10	DICY	418	468	12
比較例11	MA	395	441	12
比較例12	BPA	417	446	15
比較例13	DDM	413	422	30
比較例14	DDS	417	438	28

【0212】

【表5】

表5 難燃性 (UL-94試験)

	硬化剤	P、NまたはBr の含量	燃焼時間 (秒)	ドリフ ^o	煙霧	等級
実施例 2.5	P-1	P (3.62)	0	No	No	V-0
実施例 2.6	P-2	P (3.54)	0	No	No	V-0
実施例 2.7	P-3	P/N (3.75/3.39)	0	No	No	V-0
実施例 2.8	P-4	P/N (3.67/3.31)	0	No	No	V-0
実施例 2.9	P-5	P/N (3.54/3.19)	0	No	No	V-0
実施例 3.0	P-6	P/N (3.47/3.13)	0	No	No	V-0
実施例 3.1	P-7	P/N (2.29/6.20)	0	No	No	V-0
実施例 3.2	P-8	P/N (2.25/6.11)	0	No	No	V-0
実施例 3.3	P-9	P/N (3.38/6.09)	0	No	Yes	V-0
実施例 3.4	P-10	P/N (3.32/6.01)	0	No	No	V-0
実施例 3.5	P-11	P/N (2.38/4.30)	0	No	No	V-0
実施例 3.6	P-12	P/N (2.35/4.24)	0	No	No	V-0
実施例 3.7	P-13	P/N (2.31/6.27)	0	No	No	V-0
実施例 3.8	P-14	P/N (2.30/6.25)	0	No	No	V-0
実施例 3.9	P-15	P/N (3.44/6.22)	0	No	No	V-0
実施例 4.0	P-16	P/N (3.43/6.19)	0	No	No	V-0
比較例 7	PN	0	86	Yes	No	V-2
比較例 8	TBBA	Br (21.19)	0	Yes	Yes	V-0
比較例 9	BHPP	P (4.20)	0	No	No	V-0
比較例 1.0	DICY	N (6.32)	46	Yes	Yes	V-2
比較例 1.1	MA	N (6.31)	32	No	Yes	V-2
比較例 1.2	BPA	0	91	Yes	Yes	V-2
比較例 1.3	DDM	N (2.81)	83	Yes	Yes	V-2
比較例 1.4	DDS	N (2.67)	78	Yes	Yes	V-2

【0213】表3から、本発明の硬化エポキシ樹脂は、公知の難燃性TBBA硬化剤を用いて硬化されたエポキシ樹脂に比べて、約60℃高いガラス転移温度(T_g)を有することが示される。また、表4からは、本発明の硬化エポキシ樹脂が、公知の難燃性TBBA硬化剤を用いて硬化されたエポキシ樹脂に比べて、より良好な熱安定性及びより高い木炭の収率を示すことが分かる。さらに、表5から、本発明の硬化エポキシ樹脂は、優れた難燃性を有し、特に煙霧(fume)及びドリフ(drip)が燃焼試験で生じないことから、半導体封入用途に非常に適していることが示される。ゆえに、本発明によるリン含有の固定基(phosphorous-containing rigid group)を含む難燃性硬化剤は、表3～5に示されるように、改善された熱特性及び難燃性を有する難燃性硬化エポキシ樹脂を調製するのに使用できる。また、本発明の硬化剤に含まれる窒素及びリン元素は、硬化エポキシ樹脂の難燃性に相乗効果を示すも示される。

【0214】(i) 実施例1で調製されたリン含有BP A硬化剤(P-1-A)を用いた場合

実施例 4.1

様々な量の硬化剤ODOPM-BPA-A(P-1-A)を、別々に、ビスフェノール(BPA)と混合して、クレゾールホルムアルデヒドノボラックエポキシ

樹脂(CNE)用の混合硬化剤を形成し、これらの硬化剤についてリンの難燃効果を測定した。即ち、様々な割合(0/100、25/75、50/50、75/25、及び100/0)のP-1-A/BPAから構成される混合硬化剤を調製した。また、トリフェニルホスフィン(Ph₃P)粉末を硬化促進剤として使用した。CNEを、25℃で、ミル中で、上記混合硬化剤及び0.2質量%のPh₃Pと混合して、熱硬化性エポキシ樹脂粉末を得た。この際、水酸基に対するエポキシド基の当量比は1:1であった。この樹脂粉末を、150℃及び50kg/cm²で1時間、さらに170℃で2時間、金型中で硬化させた後、200℃で3時間、後硬化して、硬化サンプルを得た。

【0215】比較対象として、様々な質量比のテトラブロモビスフェノールA(TBBA)及びPN(25/75、75/25、100/0)をも硬化剤として使用して、上記と同様にして硬化サンプルを調製した。

【0216】これらの硬化サンプルについて、熱重量分析及びUL-94試験(難燃性試験)を行なった。これらの結果を表6及び7に示す。

【0217】表6から、本発明(P-1-A/BPA)のリン含有硬化エポキシ樹脂サンプルのT_g値は、公知の臭素含有硬化エポキシ樹脂サンプルの値に比べて、約

30℃高いことが示される。また、本発明のリン含有硬化エポキシ樹脂サンプルは、公知の臭素含有硬化エポキシ樹脂サンプルに比べて、有意に高い熱劣化温度及びより高い木炭の収率を示すことも示される。

【0218】また、表7から、本発明のリン含有硬化エポキシ樹脂の1.13%というリン含量は、公知の臭素含有硬化エポキシ樹脂の11.92%の臭素含量と実質的に同等の難燃効果を発揮できることが示される。加え

て、本発明のリン含有硬化エポキシ樹脂サンプルは、燃焼試験においてかなりより少ない煙霧を生じること示される。

【0219】したがって、表6及び7の結果から、本発明のリン含有硬化エポキシ樹脂は、半導体封入用途に非常に適していることが示される。

【0220】

【表6】

表6 TGAデータ

サンプル	難燃性元素 の含量(%)	Tg(°C)	5質量%損失 の温度(°C)		10質量%損失 の温度(°C)		ラビッド速度(Rapid rate) Tr (°C)				700°Cでの木炭 の収率(%)	
			空気	N ₂	空気	N ₂	段階1 空気	段階1 N ₂	段階2 空気	段階2 N ₂	空気	N ₂
	P (%)											
P-1-A/BPA (0/100)	0	150	407	397	421	417	436	446	—	—	4	15
P-1-A/BPA (25/75)	1.13	142	397	387	413	413	435	440	—	—	8	21
P-1-A/BPA (50/50)	2.08	146	383	381	405	401	425	435	620	—	15	24
P-1-A/BPA (75/25)	2.91	151	363	367	393	393	416	421	610	—	21	27
P-1-A/BPA (100/0)	3.62	154	357	353	393	383	412	413	561	567	28	32
	Br (%)											
TBBA/PN (25/75)	6.39	130	371	381	379	383	385	393	—	—	5	16
TBBA/PN (50/50)	11.92	127	369	377	379	387	385	395	—	—	7	17
TBBA/PN (75/25)	16.82	124	363	367	369	391	387	401	—	—	10	23
TBBA/PN (100/0)	21.29	121	367	369	371	395	391	407	—	—	12	25

—: ラビッド速度の段階2が見当たらなかった。

【0221】

【表7】

表7 難燃性 (UL-94試験)

サンプル		燃焼時間 (秒)	煙霧*	ドリフ ^o	等級
P-1-A/BPA	P (%)				
0/100	0	91	+	Yes	V-2
25/75	1.13	8	+	No	V-0
50/50	2.08	0	— —	No	V-0
75/25	2.91	0	— —	No	V-0
100/0	3.92	0	— —	No	V-0
TBBA/PN	Br (%)				
25/75	6.39	20	++	Yes	V-1
50/50	11.92	6	++	Yes	V-0
75/25	16.82	0	+	No	V-0
100/0	21.19	0	—	No	V-0

* ++: かなりの煙霧; +: 若干の煙霧; —: 煙霧ほとんどなし;
— —: 煙霧なし。

【0222】第四に、下記実施例42～44及び比較例15～19において、リン含有エポキシ樹脂を、および実施例45～47及び比較例20～24において、リン含有硬化エポキシ樹脂を記載する。

【0223】(i) リン含有エポキシ樹脂の調製

実施例42: P-D

温度調節器、機械的攪拌装置、還流冷却器、ディーンス

タークトラップ^o(deanstark trap)及び真空システムを備えた反応容器に、91.2g(0.4当量)の実施例1で調製された2-(6-オキシド-6H-ジベンズ<c, e><1, 2>オキサ-ホスホリン-6-イル)メチル-ビスフェノールA(ODOPM-BPA-A(P-1-A))、185g(2当量)のエピクロロヒドリン(EPI)、及び54gの溶剤としての1-メト

キシ-2-ヒドロキシプロパンを添加した。室温及び大気圧で攪拌して内容物をよく混合した後、温度を65℃に上げて、圧力を160mmHg（絶対値）まで下げた。このようにして得られた溶液に、32gの50%水酸化ナトリウム水溶液を一定の速度で1時間にわたって連続して添加した。水酸化ナトリウムの添加中、水をエピクロロヒドリン及び溶剤と一緒に蒸留することによって除去した。留出物を凝縮して、ディーンスタークトラップ中に導入すると、2相、即ち、水相（上相）及び有機エピクロロヒドリン-溶剤相（下相）が明確に形成された。水相を連続的に除去し、捨てた。有機相を、連続的に反応槽に戻した。水酸化ナトリウムの添加が終了した後、反応混合物を65℃及び約160mmHg（絶対値）にさらに30分間維持した。次に、この反応混合物を脱イオン水で2または3回、洗浄して、冷却した後、塩を除去し、さらに、蒸留して、残ったEPIを除去することによって、エポキシド当量（EEW）が298～301のリン含有エポキシ樹脂（P-D）を得た。

【0224】実施例43：P-E

ODOPM-BPA-A（P-1-A）の代わりに、82.8g（0.4当量）の2-（6-オキシド-6H-ジベンズ<c, e><1, 2>オキサ-ホスホリン-6-イル）メチル-4, 4'-ビフェノールA（ODOPM-BPA）を使用する以外は、実施例42と同様の方法を繰り返した。このようにして得られたリン含有エポキシ樹脂（P-E）は、279～281のEEWを有していた。

【0225】実施例44：P-F

ODOPM-BPA-A（P-1-A）の代わりに、95.6g（0.4当量）の2-（6-オキシド-6H-ジベンズ<c, e><1, 2>オキサ-ホスホリン-6-イル）メチル-4, 4'-スルホニルジフェノールA（ODOPM-SDP）を使用する以外は、実施例42と同様の方法を繰り返した。このようにして得られたリン含有エポキシ樹脂（P-F）は、315～319のEEWを有していた。

【0226】比較例15：BPA-9

ODOPM-BPA-A（P-1-A）の代わりに、45.6g（0.4当量）のビスフェノールA（BPA）を使用する以外は、実施例42と同様の方法を繰り返した。このようにして得られたリン含有エポキシ樹脂（BPA-9）は、181～185のEEWを有していた。

【0227】比較例16：BP-10

ODOPM-BPA-A（P-1-A）の代わりに、3

7.2g（0.4当量）の4, 4'-ビフェノールA（BP）を使用する以外は、実施例42と同様の方法を繰り返した。このようにして得られたリン含有エポキシ樹脂（BP-10）は、159～162のEEWを有していた。

【0228】比較例17：SDP-11

ODOPM-BPA-A（P-1-A）の代わりに、50g（0.4当量）の4, 4'-スルホニルジフェノール（SDP）を使用する以外は、実施例42と同様の方法を繰り返した。このようにして得られたリン含有エポキシ樹脂（SDP-11）は、191～195のEEWを有していた。

【0229】比較例18：TBBA-12

ODOPM-BPA-A（P-1-A）の代わりに、108.8g（0.4当量）のテトラブロモビスフェノールA（TBBA）を使用する以外は、実施例42と同様の方法を繰り返した。このようにして得られたリン含有エポキシ樹脂（TBBA-12）は、356～359のEEWを有していた。

【0230】比較例19：BHPP-13

ODOPM-BPA-A（P-1-A）の代わりに、71.6g（0.4当量）のビス（3-ヒドロキシフェニル）フェニルホスフェート（BHPP）を使用する以外は、実施例42と同様の方法を繰り返した。このようにして得られたリン含有エポキシ樹脂（BHPP-13）は、253～256のEEWを有していた。

【0231】(i) リン含有エポキシ樹脂からの硬化エポキシ樹脂の調製

実施例45～47、比較例20～24

硬化エポキシ樹脂を、キュアリング剤としてフェノール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂（PN）を用いて、実施例42～44及び比較例15～19で調製されたエポキシ樹脂から、それぞれ調製した。

【0232】すなわち、実施例42～44及び比較例15～19で調製されたエポキシ樹脂を、それぞれ、攪拌しながら、150℃でキュアリング剤と1：1の当量比で混合した。よく混合された熔融混合物を加熱したアルミニウム金型に注ぎ入れ、1時間、175℃でオーブン中で硬化した後、2時間、200℃で後硬化した。

【0233】このようにして得られた硬化エポキシ樹脂の熱重量分析（DMA）特性、熱重量分析データ及び難燃性を、それぞれ、表8～10に示す。

【0234】

【表8】

表8 動的機械的分析 (DMA) 特性

	エポキシ 樹脂	ガラス転移温度(T _g) (°C)	50°Cでの曲げ強さ (dyne/cm)
実施例45	P-D	132	6.5
実施例46	P-E	127	6.9
実施例47	P-F	189	8.1
比較例20	BPA-9	127	6.3
比較例21	BP-10	121	6.5
比較例22	SDP-11	187	8.3
比較例23	TBBA-12	117	6.3
比較例24	BHPP-13	105	6.9

【0235】

【表9】

表9 TGAデータ

	エポキシ 樹脂	Td 10% °C	最大熱劣化温度 °C	700°Cでの 木炭の収率 (%)
実施例45	P-D	397	427	42
実施例46	P-E	401	441	44
実施例47	P-F	381	398	38
比較例20	BPA-9	417	442	26
比較例21	BP-10	425	456	24
比較例22	SDP-11	393	409	18
比較例23	TBBA-12	409	418	35
比較例24	BHPP-13	377	393	38

【0236】

【表10】

表10 難燃性 (UL-94試験)

	エポキシ 樹脂	PまたはBr の含量	燃焼時間 (秒)	ドリッ? °	煙霧	等級
実施例45	P-D	P (4.04)	0	No	No	V-0
実施例46	P-E	P (4.29)	0	No	No	V-0
実施例47	P-F	P (3.88)	0	No	No	V-0
比較例20	BPA-9	0	81	No	若干	V-2
比較例21	BP-10	0	93	No	若干	V-2
比較例22	SDP-11	0	72	Yes	Yes	V-2
比較例23	TBBA-12	Br (37.7)	0	No	No	V-0
比較例24	BHPP-13	P (4.64)	0	No	No	V-0

【0237】表8から、本発明の硬化エポキシ樹脂は、公知のビスフェノールA硬化エポキシ樹脂及び公知の難燃性TBBA硬化エポキシ樹脂に比べて、より高いガラス転移温度(T_g)を有することが示される。また、表9からは、本発明の硬化エポキシ樹脂が、フェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂(PN)によって硬化された公知の難燃性TBBAエポキシ樹脂に比べて、より良好な熱安定性及びより高い木炭の収率を示すことが

分かる。さらに、表10から、本発明の硬化エポキシ樹脂は、優れた難燃性を有し、特に煙霧(fume)及びドリッパ(drip)が燃焼試験で生じないことから、半導体封入用途に非常に適していることが示される。本発明によるBPA、BP及びSDPに結合されたリン含有の固定基(phosphorous-containing rigid group)を含む難燃性エポキシ樹脂は、表8～10に示されるように、改善された熱特性及び難燃性を有する難燃性硬化エポキシ樹脂

を調製するのに使用できることが示唆される。

【0238】

【発明の効果】上述したように、本発明は、式(A)～(I)で示されるリン含有難燃性硬化剤；式(J)で示されるリン含有難燃性先進エポキシ樹脂および硬化エポキシ樹脂；ならびに式(EP-A)～(EP-I)で示される難燃性エポキシ樹脂に関するものである。本発明の硬化剤は、リン含有固定基をビスフェノールA(BPA)、ジアミノジフェニルメタン(DDM)、ジアミノジフェニルスルホン(DDS)、メラミン(MA)またはジシアンジアミド(DICY)に結合させることによって調製され、例えば、本発明の硬化剤のリン含有ビスフェノールAは、過剰量のエポキシ樹脂と反応して、難燃性の先進エポキシ樹脂を調整できるため、難燃性印刷

回路板を製造するのに適する。

【0239】本発明の硬化剤はまた、アルカリ金属の水酸化物の存在下で過剰量のエピハロヒドリンと反応することによって、難燃性エポキシ樹脂が得られる。

【0240】本発明はさらに、本発明の硬化剤を用いることによる硬化難燃性エポキシ樹脂及び本発明の難燃性エポキシ樹脂から調製された硬化難燃性エポキシ樹脂をも提供するものであるが、このようにして調製された硬化難燃性エポキシ樹脂は、高いガラス転移温度(T_g)、高い熱劣化温度、及び高い弾性係数を有し、かつ燃焼中に例えばダイオキシンやベンゾフラン等の有毒で腐食性の煙霧を発生することがないので、印刷回路板の製造および半導体封入用途に適している。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.